Tome 44 — N° 10 — Octobre 1947

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

M. Bachelet, F. Cheylan et *J. Le Bris.* — Solubilité des principaux acides fixes des minerais d'Uranium dans l'étheréthylique et coefficient de partage entre l'eau et l'éther éthylique.

M. Xavier Duval. — Les réactions élémentaires de l'oxydation du graphite par Xavier Duval.

Mme Annette Prévot. — Recherches sur la détection et le dosage du Rhénium à l'aide de son spectre d'émission X.

Colloque de spectroscopie moléculaire.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France	**300 francs**
Étranger	**400 francs**

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement	**200 francs**

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 300 pour la France et Frs : 400 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908*)*

Admission. — **Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.**

Cotisation. — **La cotisation annuelle est fixée à 50 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.**

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique,

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

ÉTAT ACTUEL DES INFORMATIONS SUR LES ISOTOPES DE NUMÉRO ATOMIQUE 85

Par HORIA HULUBEI Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest
Directeur de Recherches au C. N. R. S.
Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris

RÉSUMÉ

Cet article résume les informations sur les isotopes naturels et artificiels de numéro atomique 85 (en août 1946). Pour les isotopes naturels on distingue deux genres de travaux : tout d'abord l'observation de raies attribuables à l'élément 85 dans les spectres de diffraction cristalline des émissions X spontanées des dérivés du radon, par Y. CAUCHOIS et l'auteur en 1939, puis par M. VALADARES en 1941. Ensuite de nouvelles études sur les rayonnements β des produits à vie courte de la filiation du radon par W. MINDER, (1940) et sur les particules α très énergiques des corps à vie brève dérivés du radon, du thoron et de l'actinon, par B. KARLIK et T. BERNERT (1943-44).

Les résultats de MINDER sur les filiations du radon puis du thoron n'ont pu être admis par B. KARLIK et T. BERNERT. Ces auteurs concluent néanmoins, de leurs études des émissions α, à la présence d'isotopes de numéro atomique 85, dans les séries du radon (isotope 218), du thoron (216) et probablement de l'actinon (215), par bifurcation β au corps A, Ces conclusions sont en accord avec des vues théoriques de TURNER.

L'isotope artificiel (211) a été obtenu par D. R. CORSON. K. R. MACKENZIE et E. SEGRÉ en 1940 par bombardement du bismuth au cyclotron. Sa préparation leur a permis d'aborder l'étude des propriétés chimiques de l'élément 85.

(Résumé d'un mémoire présenté au Congrès de Nice de l'Association pour l'Avancement des Sciences en septembre 1946).

Le problème de l'halogène lourd, « l'ékaiode », de numéro atomique 85 a préoccupé depuis longtemps les chercheurs. Mais c'est seulement pendant la dernière guerre que des informations plus précises ont été données sur divers isotopes de la case 85. On possède actuellement des connaissances préliminaires sur 3 ou peut-être 4, isotopes d'un élément 85 ; ce sont, par ordre chronologique de leur identification, les isotopes 218, 211, 216 et (probablement) 215.

L'existence, dans la nature, d'atomes de numéro atomique 85, a été recherchée à l'aide des émissions propres électromagnétiques des produits de transformation naturels du radon, par Y. CAUCHOIS et moi-même (1939 ([1]), 1940 ([2])), puis par M. VALADARES (1940-41 ([3])). Un essai pour identifier les émissions β d'une transformation RaA → 85, tenté par W. MINDER ([4]), peu après notre premier travail, n'a pu être confirmé. Plus tard (1942), certaines caractéristiques de la radioactivité de l'isotope 218, de numéro atomique 85, formé au cours de l'évolution du dépôt actif du radon, ont été étudiées par B. KARLIK et T. BERNERT ([5]) ; l'étude a été ensuite étendue par ces auteurs aux isotopes 216 et 215 qui seraient présents respectivement dans les séries du thorium et de l'actinium.

En 1940, D. R. CORSON, K. R. MAC KENZIE et E. SEGRÉ ([6]), ont identifié parmi les produits formés en bombardant du bismuth avec des particules α de 32 MeV., un isotope artificiel radioactif de numéro atomique 85. A cette occasion, ils indiquent certains comportements chimiques caractérisant la case 85.

Voici quelques détails sur ces recherches.

I. Isotopes naturels :

La recherche d'un isotope de numéro atomique 85 par son spectre X caractéristique, dans l'émission propre des descendants du radon, faite par Y. CAUCHOIS et moi-même, puis par M. VALADARES, concerne l'isotope 218 [Cf. réf. (5) et (10)].

Y. CAUCHOIS et moi-même avons trouvé, parmi les raies caractéristiques des produits du radon, trois émissions faibles qui correspondent à ce que l'on peut calculer pour $85\,K\alpha_1$, $85\,L\alpha_1$ et $85\,L\beta_1$. Il est assez peu probable que trois raies nucléaires coïncident avec ce que l'on peut prévoir pour le 85 ; aussi avons-nous dit, en 1939, que ces raies étaient attribuables à un élément 85 qui doit se former dans l'évolution du radon ([1]).

Nous avions obtenu ces indications spectroscopiques à l'occasion d'études que nous poursuivions depuis 1933 pour mettre au point l'analyse des émissions propres X et γ, à l'aide des méthodes de focalisation. Nous espérions que ces méthodes puissantes d'analyse par spectrographie cristalline aideraient à trouver des informations supplémentaires et plus précises que les méthodes classiques à cristaux

plans, dans le comportement si complexe des différentes séries radioactives. Nos expériences et celles qui ont suivi, montrent qu'en effet on peut avoir avantage à utiliser ces méthodes modernes. (Note I).

Nos recherches ont été interrompues en juin 1940 ; mais alors d'autres chercheurs reprennent le problème du 85 et apportent des preuves et informations complémentaires.

M. Valadares (*loc. cit.*), en utilisant des sources très fortes de radon (de l'ordre de 600 millicuries), trouve encore trois autres raies attribuables à un élément 85 : les raies $L\beta_4$, $L\beta_3$, $L\beta_5$ (*).

La formation d'un élément 85 naturel parmi les produits constituant le dépôt actif du radon, est donc indiquée par six raies X d'émission propre :

85 $K\alpha_1$	85 $L\alpha_1$	85 $L\beta_1$
151 *u.* X.	1 082,6 *u.* X.	892 *u.* X

H. Hulubei et Y. Cauchois

85 $L\beta_3$	85 $L\beta_4$	85 $L\beta_5$
917 (*)	880	875 *u.* X.

M. Valadares

W. Minder ([4]) a annoncé avoir trouvé une anomalie, au début de la courbe de décroissance des rayons β des produits à vie courte de la filiation du radon et qu'il interprète comme dûe à la transformation RaA — 85. Un essai d'identification chimique n'a pas réussi. Les expériences de Minder, reprises par d'autres chercheurs, n'ont pu être confirmées ([7]), ([8]). On a pu ([7]), semble-t-il, rendre compte de l'observation de Minder par un entraînement de RaA dont le RaB correspondant qui se forme, à partir de lui, dans la chambre de mesure, donnerait les rayons β supplémentaires. On a pu voir que la transformation RaA — 85 doit bien réellement exister ([5]), mais avec un rapport de bifurcation qui serait seulement $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ et ne donnerait qu'un accroissement de 2 % du rayonnement β ; ce qui reste dans les limites des erreurs d'expérience par rapport à ce qui avait été annoncé par Minder comme émission supplémentaire ([8]).

W. Minder ([9]) et L. A. Turner ([10]), à l'aide de représentations graphiques des isotopes lourds et de leurs transformations radioactives, et par des raisonnements par analogie, arrivent entre autres à la supposition que, tout comme les corps C des séries radioactives naturelles, les émanations et les corps A présenteraient aussi une bifurcation avec transformation par rayons β conduisant à des isotopes 85 et 87.

En 1943 et 1944, B. Karlik et T. Bernert ([8]) et ([11]) donnent des précisions sur le comportement radioactif d'isotopes du 85 qui prennent naissance dans les dépôts actifs du Rn, du Tn et de l'An. Après avoir vainement cherché à refaire les expériences de Minder pour l'identification d'un 85 par les transformations β du RaA, ces auteurs commencent par l'étude, comme émetteur de particules α, de l'isotope 218 dû à la transition RaA^{218}_{84} — 85^{218}. Tout laissait prévoir que 85^{218} doit avoir une vie courte, donc des particules α énergiques, faciles à distinguer de celles du Rn et du RaA si l'on prend des précautions pour éviter la présence simultanée d'une trop grande quantité de RaC′, à particules α énergiques et par suite gênantes. La période de RaA étant de 3,05 min., Karlik et Bernert peuvent, après activation électrique pendant 10 à 15 sec. dans 100 à 200 m. curies de Rn, avoir des sources de RaA avec peu de RaC′. Avec chambre d'ionisation couplée à un électromètre à 4 lampes et disposition géométrique pour n'enregistrer que les α à parcours plus long que 4,72 cm., ces auteurs identifient les α du 85, à parcours de 5,53 cm. Ce qui donne 6,75 MeV pour l'énergie de transformation. Le rapport de bifurcation β/α est $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (prévision d'après Turner $5 \cdot 10^{-3}$).

Pour évaluer plus commodément le rapport de bifurcation, les auteurs partaient directement du radon, qu'ils introduisaient dans un capillaire à fenêtre de mica, de telle manière que les mesures étaient possibles environ 40 sec. après l'introduction du radon dans le capillaire. Par une absorption préliminaire de 4,8 cm. air équivalent, ils éliminaient les α du Rn et du RaA et enregistraient les particules du RaC′ se formant rapidement à côté d'un autre groupe de 5,53 cm. dont le nombre augmentait proportionnellement à la croissance du RaA. Ils étudiaient ainsi la variation du rapport des α du 85 à ceux du RaC′ et le comparaient à celui du RaA au RaC′ ce qui leur donnait le rapport de bifurcation.

Pour l'isotope 216, les auteurs partent de 10 mgr. de RdTh. Par des procédés analogues à ceux employés pour l'étude du 85^{218}, en admettant dans la chambre de mesure les rayons α entre 5,8 et 9 cm., ceux du Th, ThA et ThC étant éliminés par absorption préliminaire, ils identifient une émission α de 6,84 cm., correspondant à une énergie de $7{,}7_2$ MeV. et à une période de l'ordre de 10^{-6} sec. Pour le rapport de bifurcation, ils trouvent $1{,}35 \cdot 10^{-4}$.

Signalons ici que W. Minder et A. Leigh-Smith ([14]),

(*) L'émission indiquée par M. Valadares à 917 *u.* X. est bien visible sur nos clichés. Nous l'avions réservée, car il faudrait discuter une coïncidence possible avec une raie du 83 plusieurs fois ionisé. (Cf. Y. Cauchois, *Cahiers de Phys.*, 7, 1, 1942).

poursuivant leur idée d'une bifurcation possible aux produits A, cherchèrent une séparation d'un éventuel 85 dans la série du Th, en se basant sur l'idée que cet homologue de l'iode doit être très volatil.

Ils partent de 40 mgr. RdTh. Ils font passer pendant 20 min. du Tn entre deux plaques de cuivre entre lesquelles ils appliquent une différence de potentiel. Le dépôt radioactif de l'électrode négative est sublimé pendant 10 min. à 180° sur un fil d'argent maintenu froid. Ils disent avoir évité la contamination avec RdTh et ThX. Le fil d'argent est introduit dans une chambre de Wilson, où pendant 10 à 20 min. on n'observe rien. Après ce temps, des particules α et β apparaissent dans le gaz de la chambre et à partir des parois. Les particules α vont par paires, leurs points de départ étant distants de 5 mm. Ces paires de particules sont souvent accompagnées d'une particule β partant d'un même point que l'une des 2 α. Les auteurs pensent avoir introduit dans la chambre Wilson un nouvel élément et ses produits de transformation. Ils l'identifient à un élément 85.

L'élément 85 se formerait à partir du ThA par β. Cet élément 85 passerait par β en un nouvel isotope du Tn, le 86 Tn 216, plus actif que le Tn220, et qui, par α passerait successivement à un isomère du ThC′ puis au ThD inactif.

On n'a pas pu répéter ces expériences, ni comprendre certaines des explications de ces auteurs ([11]).

Karlik et Bernert ont étendu leur travail à la série de l'actinium. Pour un éventuel isotope 85^{215} qui se formerait dans l'actinon, ils ont effectué des recherches semblables à celles conduites avec les deux autres émanations. Quelques changements de l'appareillage ont toutefois été nécessités par le comportement particulier de l'An et par le fait qu'ils ne disposaient que d'un préparé d'An faible. Ils interprètent leurs résultats par l'existence, ici encore, d'une bifurcation à AcA, avec un rapport de l'ordre de 5.10^{-6} et une activité α du 85^{215} avec particules d'environ 8 cm. et une énergie totale de 8,4 MeV.

Les 3 isotopes des 3 séries se rangent bien dans le diagramme de Schintlmeister ([13]), sur une courbe située entre celles du 84 et du 86 (on sait que l'on tire les courbes des énergies de transformation α en fonction des masses atomiques) ; ainsi que sur les courbes correspondant à 48, 46 et 45 pour A-2Z.

Les bilans d'énergie pour les deux branches de bifurcations respectives relatives aux trois isotopes, vont bien pour le Rn, moins bien pour le Tn et l'An. Les auteurs estiment que l'on pourrait essayer de comprendre ce fait en admettant certaines isoméries nucléaires.

Il y a enfin le problème de l'intervention d'une bifurcation aux émanations, où par l'intermédiaire d'un isotope de n° 87, on arriverait aussi aux atomes 85 mentionnés plus haut. Les auteurs les discutent et estiment, eux aussi, que surtout dans le cas du Tn et de l'An, d'autres expériences seraient nécessaires pour conclure avec confiance.

Il faudrait tenir compte, dans l'interprétation de ces travaux, d'un résultat spectroscopique de M. Valadares ([3]), qui trouve dans les émissions propres ondulatoires du radon, l'indication de la formation d'un isotope de numéro atomique 87, identifié par les raies caractéristiques 825, 865 et 1027 *u*.X., attribuées par lui à $87L\beta_3$, $87L\beta_4$, $87L\alpha_1$. Une autre raie vers 714*u*.X pourrait représenter $87L\gamma_1$. Quant à $87L\beta_1$ elle est exclue par Valadares car elle coïncide avec $83L\gamma_5$. Il y aurait donc ici la preuve d'une bifurcation possible aux émanations, en concordance avec diverses prévisions qui ont été faites depuis lors d'après certaines régularités dans le comportement des isotopes lourds radioactifs.

II. L'isotope artificiel :

C'est en 1940 que D. R. Corson, K. R. Mac Kensie et E. Segré rapportent la préparation et l'étude de cet isotope, dans une série de publications ([2]). En plus de l'intérêt que présente la réaction nucléaire correspondante elle-même, cette étude est très utile pour les informations sur le comportement chimique des atomes de la case 85. Elle pourra probablement aider à obtenir des résultats plus nets dans l'étude des isotopes naturels de cet élément.

Les auteurs ont bombardé avec un courant de quelques microampères de particules α de 32 MeV. du cyclotron du Crocker Radiation Laboratory, une série d'éléments lourds. Le plomb et le bismuth donnent des produits à activité α. Le bismuth bombardé montre un groupe de rayons α de $(6{,}55 \pm 0{,}01)$ cm. et un autre de $(4{,}5 \pm 0{,}03)$ cm., des raies γ d'environ 0,5MeV., des rayons X d'environ 8OKV., des rayons mous et peu d'électrons à faible énergie. Toutes ces radiations manifestent une période de 7,7 h.. 60 % des particules α se rangent parmi les plus énergiques ; 40 % se trouvent dans le groupe de 4,5 cm. Les rayons α de AcC'^{211}_{84} ont un parcours très voisin de celui des α énergiques observés dans la réaction. Cela suggère la réaction Bi^{209}_{83} $(\alpha,2n)$ 85^{211}.

Alors, on admet que 85^{211} ainsi formé, passe avec une période de 7,5 h. soit à Bi^{207}_{83} par activité α de 4,5 cm. soit, par capture K, à AcC′, l'émetteur des α de 6,5 cm, pour aboutir finalement à l'AcPb 207, inactif. Ils trouvent un quantum X pour chaque α de 6,5 cm.

comme on peut s'y attendre si c'est une capture K qui forme AcC'. L'activité du Bi^{207}_{83} n'a pu être observée.

En définitive, il y a donc : formation de 85^{211}, par un processus (α, 2*n*).

40 % des atomes de 85^{211} se transforment par capture K, 60 % par particules α de 4,52 cm.

La période est de 7,5 h.

On identifie, par absorption, les rayons X du 84, dans les séries K et L.

Les propriétés chimiques du 85 se rapprochent de celles du polonium.

Le 85 a des propriétés métalliques prononcées.

Pour étudier quelques caractères chimiques : on gratte la surface d'un morceau de Bi irradié ; on dissout les râclures dans HNO_3 conc. ; on dilue à 0,25*n*. Les réactifs communs donnent les effets suivants :

HCl, avec Pb ou Tl comme entraîneurs, ne le précipite pas (Séparation du Pb et du Tl)

H_2S, précipite quantitativement avec différents entraîneurs (Bi, Hg, Ag, Sb), dans une solution 6n de HCl. La précipitation n'est pas complète quand l'acidité diminue.

Avec Ag et Hg comme entraîneurs, le sulfure d'ammonium le précipite partiellement.

Les agents réducteurs, comme SO_2, Zn, $SnCl_2$ dans HCl ou H_2SO_4, précipitent le 85 quantitativement.

La précipitation avec SO_2 dans KCl 3n et Te comme « carrier » donne une méthode de séparation du Po qui reste en solution.

On le sépare du Bi, Te, Se, Hg, etc. car le stannite de Na ne le précipite pas.

$AgNO_3$ ne précipite pas le 85 dans une solution diluée de HNO_3 avec KI comme entraîneur.

85 se dépose sur une plaque de Cu d'une solution HNO_3 0,25 n. contenant du Bi et du Hg. Le Hg se dépose aussi. En chauffant avec précaution Hg s'en va et 85 reste sur le Cu.

85 peut être récolté sur Bi en plongeant une plaque de Bi dans HNO_3 0,5*n* contenant Bi $(NO_3)_3$.

Comme il est très volatil, on le sépare du Bi par la chaleur. 85 se concentre dans la glande thyroïde comme l'iode (expériences sur des cochons d'inde [14]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Hulubei et Y. Cauchois. — *C. R.*, **199**, 1934, 857 ; **209**, 1939, 39 ; **210**, 1940, 696.

(2) H. Hulubei. — *Bull. Soc. Roumaine de Phys.*, n° 45 ; *Bull. Acad. Roumaine*; 1945, Tome 17, n° 3.

(3) Manuel Valadares. — *Rendiconti della Reale Acad. d'Italia*, fasc. VII, vol. II, 351, 1940 ; fasc. 12, Série VII, vol. II, 1049, 1941.

(4) W. Minder. — *Helv. Phys. Acta*, **13**, 1940, 144.

(5) B. Karlik et T. Bernert. — *Naturw.*, **30**, 1942, 685 ; *Wien. Ber.*, **151**, 1942, 255.

(6) Dale R. Corson et Kenneth R. Mac Kenzie. — *Phys. Rev.*, **57**, 1940, 250.
D. R. Corson, K. R. Mac Kenzie, E. Segré. — *Phys. Rev.*, **57**, 1940, 459 ; **57**, 1940, 1087 ; **58**, 1940, 672.

(7) H. Labhart et H. Medicus. — *Helv. Phys. Acta*, **16**, 1944, 225.

(8) B. Karlik et T. Bernert. — *Naturw.*, **31**, 1943, 298.

(9) W. Minder. — *Helv. Phys. Acta*, **11**, 1938, 497.

(10) L. A. Turner. — *Phys. Rev.*, **57**, 1940, 950 ; **58**, 1940, 181.

(11) B. Karlik et T. Bernert. — *Naturw.*, **31** 1943, 492 ; *Zeits. f. Phys.*, **123**, 1944, 51.

(12) A. Leigh-Smith et W. Minder. — *Nature*, **150**, 1942, 767.

(13) J. Schintlmeister. — *Osterr. Chemi. Zeitg.*, n° 17, 1938, n° 9, 12, 1943.

(14) J. G. Hamilton et M. H. Soley. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **26**, 483, 1940.

Note I

Il n'est peut-être pas inutile de rappeler ici quelle est la puissance de détection des appareillages modernes de spectroscopie X vis-à-vis des éléments lourds en particulier. Pour un même dispositif analyseur, la sensibilité, c'est-à-dire par exemple le nombre d'atomes décelable, dépend beaucoup du mode d'excitation, toutes choses égales d'ailleurs. Dans le cas des émissions propres de substances radioactives, on n'est pas maître des conditions d'excitation, mais seulement, peut-être dans une certaine mesure, de la quantité initiale totale de produit complexe utilisable et de sa disposition géométrique par rapport au spectrographe. Dans le cas d'excitation provoquée par rayons cathodiques ou par rayons X primaires, on peut agir davantage sur le rendement final de l'émission. Mais il est bien difficile d'estimer sur des bases théoriques les valeurs comparées du rendement optimum dans les différents modes d'excitation.

Lorsqu'un échantillon à doser ou à analyser est placé sur une surface anticathodique et soumis au bombardement cathodique excitateur, la détermination des conditions expérimentales les plus favorables ne peut être faite entièrement d'après les indications théoriques dont dispose *a priori* l'analyste. Car elles restent vagues et difficilement applicables quantitativement aux cas d'espèces.

On connaît les lois d'excitation du rayonnement X global : le rendement, c'est-à-dire le rapport entre l'énergie du faisceau cathodique incident et l'énergie X émise dans tout l'espace est donné par $r = \varepsilon ZV$.

Z étant le numéro atomique de l'élément et V le potentiel excitateur ; ε est très petit (env. 10^{-9} si V est exprimé en volts), car la majeure partie de l'énergie cathodique se transforme en chaleur.

Certaines lois empiriques donnent des informations sur l'intensité $\mathcal{I}_\nu$ du fond continu au voisinage d'une fréquence ν déterminée, en fonction de la fréquence limite ν_0, donc du potentiel excitateur V ; on a approximativement $\mathcal{I}_\nu = CZ(\nu_0 - \nu)$ où C est une constante qui, rapportée à un électron incident et pour l'angle 4π, est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-50}$ erg. sec^{-1}.

Et d'autres lois indiquent la variation de l'intensité $\mathcal{I}$ d'une raie spectrale caractéristique appartenant à une série dont le potentiel d'excitation est V_E, en fonction du potentiel d'accélération des électrons V : cette intensité est proportionnelle à $(V - V_E)^n$ (*n* est une constante de l'ordre de 1,5 à 2).

On sait aussi que les distributions azimuthales du fond continu et des raies spectrales sont différentes.

Tout ceci peut guider pour le choix des conditions d'excitation lorsque l'on veut faire apparaître une raie d'émission déterminée. Mais les fonctions d'excitation établies théoriquement n'ont été que vaguement soumises au contrôle expérimental et aident peu le spectroscopiste qui doit se référer plutôt aux résultats expérimentaux acquis au cours d'une longue pratique.

Pour que l'émulsion photographique révèle l'existence d'une raie faible, il faut qu'un nombre suffisant de quanta supplé-

mentaires viennent frapper, *pendant un temps pas trop long*, la région étroite de l'émulsion photographique sur laquelle elle donnera des grains de bromure d'argent développables ; la largeur de cette région de l'émulsion dépend de la largeur propre de la raie et du pouvoir de résolution du spectrographe. Le contraste de la raie est fonction du rapport entre le nombre de quanta qui lui correspond et le nombre de quanta qui frappent l'émulsion dans son voisinage immédiat, rapporté à une même surface, et qui sont dus au spectre continu ainsi qu'aux rayonnements parasites dont on ne peut s'affranchir complètement. Dans le domaine des rayons X, chaque quantum donne probablement un grain AgBr développable. La luminosité et le pouvoir séparateur du dispositif spectrographique interviennent dans une large mesure pour conditionner la puissance de détection des raies faibles de toute nature. C'est pourquoi les appareils à focalisation que nous employons, qui donnent une grande intensité avec des pouvoirs séparateurs élevés, même avec des sources étendues, donc avec des quantités plus grandes de substances émissives, sont d'un emploi très avantageux. Quel que soit le spectrographe, il y a lieu, pour obtenir le meilleur contraste, de tenir compte de la superposition éventuelle des rayonnements réfléchis en divers ordres, vu la nature du système réticulaire analyseur et la tension d'excitation ; ainsi que de la sensibilité de l'émulsion photographique pour les différentes longueurs d'onde.

Il faut aussi estimer du mieux possible l'absorption du rayonnement par les milieux qu'il traverse et la réduire au minimum, en général ; dans quelques cas, au contraire, on joue sur des effets d'absorption sélective ou différentielle. Ces problèmes sont moins difficiles si l'on doit observer l'émission d'une couche très mince d'un élément pratiquement pur, déposé sur une surface anticathodique faite d'un métal léger bien refroidi. Mais, si l'élément est dispersé dans un échantillon complexe épais, il faudrait tenir compte de la réabsorption par l'échantillon même, des rayons X et des électrons excitateurs. Beaucoup d'autres effets interviennent dans la limite de sensibilité : composition de l'échantillon où l'élément à déceler se trouve présent ; conductibilités thermique et électrique ; volatilité ; effet chimique des électrons ; principe et dimensions du tube à rayons X, etc... Tout cela pour un même dispositif analyseur. Il est donc difficile de donner des conclusions générales précises.

Cependant, notre expérience nous a montré que, dans les conditions de nos analyses, par excitation cathodique des spectres L d'éléments lourds, nous pouvons déceler jusqu'à environ $2{,}5 \cdot 10^{11}$ atomes présents sur l'anticathode. Ceci correspond à 10^{-9} ou 10^{-10} gramme environ et découle de travaux quantitatifs sur : Ra (H. HULUBEI *a*) ; Po (H. HULUBEI, Y. CAUCHOIS, S. COTELLE *b*) ; U (Y. CAUCHOIS *c*) ; RaD (M. VALADARES *d*) ; Re (A. PRÉVOST-LE BLANC *e*), etc...

Les conditions optima d'observation dépendent, toutes choses fixées, de l'émulsion photographique ; mais correspondent, en général, à 5 milliampères pendant 20 ou 30 min. (sous 30 à 60 KV par exemple), ce qui représente un nombre total d'électrons excitateurs de l'ordre de $5 \cdot 10^{19}$, soit 200 millions par atome présent. On se rend compte que le nombre d'atomes, excités dans les niveaux L, qui contribuent à former les raies spectrales dans l'angle solide d'observation est beaucoup plus faible que le nombre d'atomes présents.

(*a*) H. HULUBEI — *Journ. de Phys.*, S. VII ; T. VIII, nº 6, 260, 1937.
(*b*) H. HULUBEI, Y. CAUCHOIS et S. COTELLE. — *C. R.*, **207**, 333, 1933.
H. HULUBEI, Y. CAUCHOIS. — *Disqu. Mat. et Phys.*, T. I, F. I, 141-157, 1940.
(*c*) Y. CAUCHOIS. — *Journ. de Chimie phys.* **39**, 161, 1942.
(*d*) M. VALADARES. — *Portug. Phys.*, I, Fasc. 2, 73, 1943.
(*e*) A. LE BLAN. — PRÉVOST. Ce journal (à paraître).

L'analyse chimique se fait avec beaucoup plus d'efficacité dans le cas des émissions spontanées des corps radioactifs. Les conditions d'excitation des corps formés dans une transformation nucléaire sont nettement plus favorables que les précédentes. L'expérience l'a prouvé, depuis les belles études de pionniers de RUTHERFORD et ANDRADE, jusqu'aux travaux de THIBAUD, FRILLEY, VALADARES ; ainsi que nos essais pour adapter les méthodes de focalisation à ce genre de recherches.

Les intensités des raies X caractéristiques d'atomes Z formés dans une transformation β, dépendent du nombre des atomes (Z — 1) qui se transforment, des lois de conversion interne respective, des vies moyennes, des jeux d'absorption. Les intensités relatives pour différentes sortes d'atomes sont difficiles à prévoir. Les conditions expérimentales influent, par ailleurs, beaucoup sur les possibilités de détection.

Les difficultés contre lesquelles on a à lutter sont différentes de celles qui concernent l'excitation provoquée. Mais si l'on prend assez de précautions pour éviter l'effet perturbateur des rayonnements corpusculaires et, autant qu'il est possible, du rayonnement de grande fréquence X et γ, on arrive à des résultats intéressants. D'après M. VALADARES, un spectrographe de Bragg à sel gemme donne en 1/4 d'h. les raies les plus fortes qui caractérisent les produits de désintégration du Rn, avec une ampoule de 600 mC. Nous-mêmes, avec des lames de mica dont le pouvoir réflecteur est très inférieur à celui du sel gemme, mais qui peut donner un pouvoir de résolution très supérieur, par méthode de focalisation, nous enregistrons un spectre L *complet* caractéristique de l'élément 83 en une dizaine d'heures à l'aide de 100 ou 200 mC. de Rn. Les raies faibles y compris des émissions d'atomes plusieurs fois ionisés, sont mesurables. VALADARES rapporte des résultats analogues. FRILLEY obtient un spectre très riche en raies avec environ 0,56 mgr. Ac, équivalant à environ 90 mC., donc à $3 \cdot 10^{6}$ atomes Ac se transformant par seconde.

Si l'on utilise 200 mC. de Rn à l'équilibre, on a environ $6 \cdot 10^{-9}$ gr. RaB, donc $1{,}7 \cdot 10^{13}$ atomes présents dont $6{,}3 \cdot 10^{9}$ se transforment par seconde. Dans ces conditions, l'excitation du RaC qui en dérive, par suite de conversion interne et d'autres causes plus ou moins directes, est donc telle que nous ayons pu observer un spectre complet caractéristique du 83 (RaC). Il semble qu'avec environ 1.000 ou 10.000 fois moins d'atomes qui se transforment, il serait encore possible de déceler la présence du 83, grâce aux raies L d'émission propre les plus fortes, si l'on tient compte des résultats obtenus dans l'excitation cathodique et du jeu d'intensité entre les raies caractéristiques les plus fortes et les raies faibles d'un spectre L.

Des raisonnements de ce genre nous ont fait juger autrefois comme raisonnable l'interprétation de l'apparition d'un 85 par bifurcation, dans les transformations du Rn, vu les raies X d'émission spontanée observées par nous, et les 3 autres indiquées plus tard par VALADARES.

NOTE II

Depuis le dépôt de ce manuscrit, il est paru dans *Nature* une vue d'ensemble de F. A. PANETH sur les éléments manquants (*). Probablement à cause des difficultés du temps de guerre pour la documentation scientifique, Mr. PANETH n'a, semble-t-il, pas pu prendre connaissance de nos travaux de Paris sur l'élément 85 qui ont précédé ceux de Vienne de presque trois ans ; ni non plus de ceux effectués par M. VALADARÈS (*loc. cit.*). Les chercheurs de Vienne connaissaient nos recherches et ne les ont pas réfutées, contrairement à ce que l'on pourrait penser en lisant l'exposé de Mr. PANETH. Leur critique, à laquelle se réfère Mr. PANETH, porte sur les résultats annoncés par W. MINDER (*loc. cit.*).

(*) *Nature*, **159**, 8, 1947.

LES ÉNERGIES D'ACTIVATION DES DIFFÉRENTS PROCESSUS ACCOMPAGNANT L'OXYDATION DU CARBONE A HAUTE TEMPÉRATURE

Par M. René AUDUBERT

SOMMAIRE

Les études cinétique et photogénique montrent que l'oxydation du carbone au-dessus de 1500° C. se fait suivant un mécanisme par chaîne. L'énergie d'activation mesurée à partir de l'émission ultraviolette représente l'énergie d'activation W_2 du processus de dissociation du complexe superficiel dont la formation constitue l'acte premier de la réaction. L'énergie d'activation mesurée pour le processus global correspond à $W_3 + W_2 + W_4$ où W_3 et W_4 désignent respectivement l'énergie d'activation de l'entretien de la chaîne et celle de la désactivation des molécules de CO_2 activées. A partir des valeurs numériques des énergies d'activation on peut calculer l'accroissement de la longueur de la chaîne en fonction de la température; les nombres ainsi obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux auxquels conduit l'expérience.

Introduction. — Dans un travail précédent (1), j'ai montré avec Charles Racz, que l'oxydation d'un filament de carbone à haute température, s'accompagne d'une forte émission de rayonnement ultraviolet décelable au moyen de compteurs photoélectriques à CuI.

La comparaison entre elles des données photogéniques et cinétiques confirme, dans l'ensemble, les résultats de Lothar Meyer : suivant la température on observe deux processus : au-dessous de 1300° C la réaction de combustion peut être représentée par le schéma suivant : $4C + 3O_2 \rightarrow 2CO + 2CO_2$. Ce processus de caractère topochimique, dû à la dissolution de l'oxygène dans le graphite, n'émet aucun rayonnement ultraviolet. L'étude cinétique montre que le nombre de molécules de O_2 consommés par unité de temps est sensiblement égal au nombre de chocs efficaces calculés à partir de la théorie cinétique et de l'énergie d'activation ; la réaction est du premier ordre et l'activation s'effectue par chocs des molécules d'oxygène sur le carbone.

A partir de cette température l'oxydation s'accompagne d'une émission de rayonnement ultraviolet qui croît avec la température, c'est-à-dire avec la vitesse de la réaction. Ce phénomène photogénique correspond à l'apparition d'un deuxième mode d'oxydation qui se superpose d'abord à la réaction du premier ordre, mais à partir de 1500° C celle-ci devient alors négligeable et la réaction peut alors être représentée par le schéma : $3C + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$.

L'étude de la cinétique de ce deuxième mode de combustion montre que le nombre de molécules de O_2 consommées est, suivant les conditions, 10^5 à 10^7 fois plus grand que le nombre de chocs efficaces calculés à partir de la théorie cinétique des gaz et de l'énergie d'activation globale.

Un tel résultat montre qu'il s'agit par conséquent d'une réaction par chaîne et des considérations énergétiques donnent à penser que le porteur de chaîne est probablement constitué par des molécules de CO_2 activées, dont le retour à l'état normal s'accompagne des photons précisément observés. La réalité de ce mécanisme se trouve, en outre, confirmée par le calcul de la longueur de la chaîne : on peut, en effet, atteindre cette grandeur d'une part à partir des données de la cinétique globale, d'autre part à partir des résultats quantitatifs relatifs à l'émission ultraviolet et l'on obtient des valeurs sensiblement identiques. Cette concordance remarquable confirme l'existence des transferts d'énergie par quantas, transferts qui sont l'élément essentiel de la propagation par chaîne puisque l'on vérifie ainsi, qu'au total, il y a autant de quantas produits que de molécules de O_2 consommées dans la combustion.

Énergies d'activation des différents processus élémentaires de la réaction par chaîne. — L'étude cinétique, à plusieurs températures des divers modes d'oxydation du carbone permet de déterminer les diverses énergies d'activation des réactions globales.

Dans le cas de la réaction topochimique Lothar Meyer a obtenu une énergie d'activation globale égale à 30 kg. Cal ; c'est à partir de cette valeur que l'on peut d'ailleurs calculer le nombre de chocs efficaces

(1) R. Audubert et C. Racz. — *Bulletin Soc. Chim.*, 5e série, **12**, 318, 1945.

et vérifier que l'activation est due à un processus cinétique.

Si l'on considère la réaction du deuxième type qui s'effectue grâce à un mécanisme par chaîne dont les porteurs seraient les quantas de grande énergie provenant de l'activation des molécules de CO_2, l'étude cinétique montre que la réaction est d'ordre zéro et que la relation d'Arrhenius s'applique. On peut ainsi calculer l'énergie d'activation globale qui est de l'ordre de 90 kg. Cal [2].

D'un autre côté l'étude quantitative de l'émission du rayonnement ultraviolet en fonction de la température, T, montre que l'intensité I, de l'émission, satisfait à la relation $I = Ke^{-W/RT}$; on peut ainsi calculer l'énergie d'activation du processus élémentaire photogénique, et l'on obtient pour la moyenne de 30 expériences :

$W = 84 \pm 4$ kil. Cal à une pression de 100 m/m Hg.

Cette énergie dépend de la pression totale des gaz (N_2 et O_2) : elle diminue nettement quand ce facteur croît ; dans un mélange d'azote à 5 % d'oxygène sous la pression de 250 mm. de Hg elle est égale à 68 ± 2 kg. Cal ; par contre, dans le domaine des pressions inférieures à 100 mm. de Hg la variation de l'énergie d'activation est plus faible ; ainsi qu'à 50 mm. de pression totale sa valeur est de 90 kg. Cal.

L'ensemble de ces données fournissent des précisions intéressantes sur les différents processus élémentaires dont l'acte global de la réaction est constitué.

Envisageons donc l'ensemble des réactions par lesquelles la chaîne est constituée.

Lorsque la température s'élève et atteint 1500° C la réaction de dissolution du carbone dans le graphite devient négligeable ; la réaction du deuxième type :

$3C + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$ devient prédominente.

D'après Langmuir et Eucken [3] l'acte premier de la combustion, dans ce domaine de température, est un processus d'adsorption caractérisé par la formation d'un filon d'oxygène à la surface du filament.

Eucken, en particulier, a étudié en détail le phénomène de l'attaque superficielle du carbone par l'oxygène ; il a montré que celui-ci devait se produire par fixation de l'oxygène sur les atomes de carbone des bords, fixation qui serait suivie d'une orientation, de telle manière que chaque atome de carbone se trouverait, en définitive, placé entre deux molécules d'oxygène.

En somme, conformément aux conclusions données antérieurement par Langmuir et aux considérations de Eucken, dans ce domaine de température, l'acte chimique élémentaire serait une combinaison superficielle de l'oxygène et du carbone.

En tenant compte, en outre, de l'équation chimique de la combustion, on est ainsi logiquement amené à admettre que le processus d'adsorption est constitué par la formation sur le filament d'un complexe superficiel dont le motif élémentaire serait représenté par C_3O_4.

Dans ces conditions l'acte premier de l'oxydation peut être schématisé par :

(1) $$3C + 2O_2 \rightarrow C_3O_4.$$

C'est la dissociation du complexe superficiel qui rendrait possible l'amorçage de la réaction par chaîne conformément à :

(2) $$C_3O_4 \rightarrow CO_2^* + 2CO$$

(3) $$CO_2^* + C_3O_4 \rightarrow CO_2^* + CO_2 + 2CO$$

. . . .

(4) $$CO_2^* \rightarrow CO_2 + h\nu$$

D'après ce mécanisme la vitesse de consommation de l'oxygène est égale à la vitesse de décomposition du complexe.

(5) $$-\frac{d(C_3O_4)}{dt} = -\frac{d(O_2)}{dt}.$$

Désignons par K_1, K_2, K_3, K_4, les constantes de vitesse de chacun des processus envisagés.

On a alors :

(6) $$-\frac{d(C_3O_4)}{dt} = K_2S + K_3S(CO_2^*),$$

où S désigne la surface du complexe.

On a de même :

$$\frac{d(CO_2^*)}{dt} = K_2S - K_4(CO_2^*) ;$$

mais comme la vie moyenne de la molécule activée de CO_2^* est faible, on peut admettre : $\frac{d}{dt}(CO_2^*) = 0$; par suite

(7) $$(CO_2)^* = \frac{K_2}{K_4}S ;$$

en transportant cette valeur dans la relation (6) on obtient :

(8) $$-\frac{d}{dt}(C_3O_4) = -\frac{dO_2}{dt} = K_2S + \frac{K_3}{K_4}K_2S^2.$$

[2] Dans un premier mémoire L. Mayer a indiqué 80 kg. Cal, puis 95 dans un deuxième ; avec C. Racz, dans des conditions un peu différentes nous avons obtenu 90 kg. Cal.

[3] *Let. fang. Chem.*, 1930, **43**, 187.

D'autre part, en raison du grand nombre de maillons de la réaction par chaîne, on peut, dans la relation (8) négliger le premier terme devant le second, et écrire :

$$(9) \qquad -\frac{dO_2}{dt} \backsimeq \frac{K_3K_2}{K_4} S^2.$$

Enfin en introduisant les énergies d'activation on a :

$$(10) \qquad -\frac{dO_2}{dt} \backsimeq \frac{s_3s_2}{s_4} S^2 e^{-\frac{(W_3+W_2-W_4)}{RT}}.$$

Cette relation fournit la signification physique de l'énergie d'activation globale mesurée à partir des données manometriques obtenues en étudiant la cinétique, la valeur de 90 kg. Cal. obtenue de cette manière représente donc : $(W_3 + W_2 - W_4)$.

D'une manière analogue, l'intensité $\mathfrak{J}$, de l'émission de photons due à la désactivation des molécules de CO_2* activées, d'après la relation (4) est donnée par :

$$(11) \qquad \mathfrak{J} = -\frac{d(CO_2^*)}{dt} = K_4(CO_2^*)$$

qui en tenant compte de la relation (7) devient :

$$(12) \qquad \mathfrak{J} = K_2S = s_2Se^{-\frac{W_2}{RT}}.$$

Par suite, lorsque à partir des données de la photogénèse on détermine une énergie d'activation égale comme on l'a vu à 84 kg. Cal, celle-ci représente l'énergie d'activation de la réaction de dissociation du complexe superficiel.

En définitive les données obtenues expérimentalement conduisent aux valeurs suivantes :

$$W_2 = 84 \text{ kil. Cal.}$$
$$W_3 - W_4 = 90 - W_2 = 6 \text{ kil. Cal.}$$

Ces résultats montrent que les énergies d'activation respectives de l'entretien de la chaîne et de la désactivation sont peu différentes l'une de l'autre et que, par surcroît, la première doit être supérieure à la seconde.

Longueur de chaîne et énergie d'activation. — Les résultats qui viennent d'être obtenus fournissent une confirmation supplémentaire au mécanisme même de la réaction.

Nous avons vu plus haut, en effet, que les données résultant de l'analyse photogénique conduisent au calcul du nombre de maillons de la chaîne et que les valeurs moyennes ainsi obtenues étaient du même ordre de grandeur que celles déduites des données de la cinétique globale. En se reportant aux valeurs numériques on constate que le nombre β de maillons de la chaîne, quelle que soit la méthode de détermination utilisée, croît avec la température ainsi que le montrent les valeurs moyennes contenues dans le tableau suivant :

T	Longueur de chaîne déterminée à partir des données :		
	$\beta.10^{-5}$ de la cinétique	$\beta.10^{-5}$ de la photogénèse	
2000° K	1,5 ± 0,25	0,36 ± 0,03	1,8 ± 0,18
2354° K	2,05 ± 0,7	1,04 ± 0,12	4,0 ± 0,5

Si l'on admet que la propagation de la chaîne se fait par transport de grands quantas d'énergie ainsi qu'il a été admis et établi, la longueur, par définition, est donnée par le rapport du nombre, *n*, de molécules de O_2 consommées dans un temps donné au nombre *n'* de photons ultraviolets émis par le filament de carbone dans toutes les directions de l'espace :

$$\beta = \frac{n}{n'}.$$

Par conséquent $n = -\frac{d(O_2)}{dt}$ et $n' = \frac{d(CO_2^*)}{dt}$ enfin en tenant compte des relations (10) et (12)

$$(13) \qquad \beta = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_3}{K_4} S = \frac{1}{2}\frac{s_3}{s_4} Se^{-\frac{(W_3-W_4)}{RT}}$$

$$(14) \qquad \log \beta = \log B - \frac{(W_3 - W_4)}{RT} 0{,}4343.$$

Cette relation permet donc, à partir de la valeur de $(W_3 - W_4)$ égale comme on l'a vu à 6 kg. Cal. de prévoir la variation de la longueur de la chaîne en fonction de la température. Tout d'abord, elle rend bien compte du fait que cette grandeur augmente ainsi que l'expérience permet de la constater, quand la température croît. Elle vérifie, en outre, quantitativement la valeur de cet accroissement. Considérons, en effet, comme connue la valeur de β pour une certaine température. On peut au moyen de la relation (14) déterminer la valeur de β à une autre température. En prenant, par exemple, comme connues les valeurs de β à 2000° K contenues dans le tableau de la page 232, on obtient pour la température de 2354° K des valeurs calculées voisines de celles qui sont déduites de l'expérience ainsi que le montre le tableau suivant.

T	$\beta \cdot 10^{-5}$	$\beta \cdot 10^{-5}$	$\beta \cdot 10^{-5}$
2000°	1,5 ± 0,25	0,36 ± 0,3	1,8 ± 0,18
2354	2,05 ± 0,7 exp. 1,87 calculé	1,04 ± 0,2 exp. 0,60 calculé	3,0 ± 0,4 exp. 2,3 calculé

On constate que les valeurs calculées sont un peu plus faibles que les valeurs expérimentales. Ce qui signifie que la différence (W_3 — W_4) est plus petite que 6 kg. Cal ; si la détermination de l'énergie d'activation photogénique a été effectuée avec une bonne précision (84 ± 4 kg Cal) il n'en est pas de même de la détermination de l'énergie d'activation de la réaction globale à partir de l'étude cinétique, si bien qu'il est raisonnable de penser que la valeur de 90 kg. Cal. est sans doute un peu trop grande. Quoi qu'il en soit, on peut regarder comme une concordance très satisfaisante le fait de trouver à partir des données adoptées pour les énergies d'activation, mieux que l'ordre de grandeur.

Cette étude fournit donc une nouvelle confirmation quantitative du mécanisme par chaîne proposé pour l'oxydation du carbone.

Enfin elle donne une signification physique aux diverses énergies d'activation déterminées d'une part, grâce à l'étude cinétique de la réaction globale, d'autre part au moyen de la mesure en fonction de la température de l'intensité du rayonnement ultraviolet accompagnant la combustion.

Ce travail eut été complet si l'on avait pu également atteindre les valeurs numériques des énergies d'activation W_3 et W_4 correspondant respectivement au processus d'entretien de la chaîne et à celui de désactivation de CO_2^*. On peut déjà prévoir que le problème sera résolu dès que l'on pourra atteindre la vie moyenne de CO_2^* ; à partir de cette grandeur il sera aisé de déterminer W_4 et par conséquent W_3 des mesures en cours montrent que tout en étant délicate, cette détermination est possible.

RECHERCHES ÉLECTROCHIMIQUES SUR LE TANTALE

Par MM. M. HAISSINSKY, A. COCHE et M. COTTIN

Les propriétés électrochimiques du tantale sont peu connues. D'une part, c'est un élément qui par suite de la grande aptitude de ses composés à s'hydrolyser, forme très peu de solutions ioniques, dans lesquelles d'ailleurs il est très probablement presque toujours à l'état de complexes. D'autre part, le métal a une très forte tendance à se couvrir d'une couche superficielle d'oxyde, ce qui ne facilite pas non plus son étude électrochimique. On sait que cette passivation confère au tantale la propriété de fonctionner comme soupape électrolytique, et c'est surtout cette propriété qui a été étudiée par divers auteurs ([1]).

Le métal n'est pas passif en solution fluorhydrique pas trop diluée, et KUESSNER a montré ([2]) qu'il s'y dissout anodiquement. Tout récemment cette dissolution a été préconisée comme un moyen de polissage électrolytique de Ta ([3]). En ce qui concerne son comportement cathodique, ISGARISCHEV et PREDE ([4]) avaient signalé la possibilité de déposer des couches très minces de Ta sur une cathode de Cu par électrolyse de ses solutions sulfuriques en présence de divers composés organiques (glucose, résorcine, etc.). L'anode dans ces expériences avait été constituée par Pt et c'est seulement si elle n'était pas séparée par un diaphragme de la cathode que le dépôt se produisait. HOLT ([5]) a montré aussitôt que celui-ci était constitué par des traces de Pt passé en solution par attaque anodique (*) ;

A part quelques mesures de potentiels indéfinis (en solution de KCl, HCl, HNO_3, KOH) effectuées par divers auteurs ([7]), le comportement électromoteur de Ta dans KOH saturé de Ta_2O_5 et dans TaF_5 (?) a été examiné par HEVESY ([8]) et par HEVESY et SLADE ([9]) qui ont placé le potentiel normal de Ta actif tout près de celui de Cu. Mais il ne semble pas que ces auteurs aient vérifié la constance et la reproductibilité des potentiels mesurés, moins encore leur réversibilité. En outre, la nature des ions du tantale dans les solutions utilisées est loin d'être certaine, comme nous le verrons tout à l'heure. Ces mesures ne peuvent, par conséquent, donner une idée même approximative sur la place du tantale dans la série normale des potentiels.

Ayant à utiliser le tantale comme électrode dans des recherches électrochimiques, il nous a paru nécessaire de connaître le comportement électromoteur de ce métal dans divers milieux. Conformément à ce que la chimie laisse prévoir, c'est le milieu fluorhydrique qui est le plus approprié à fournir des solutions ioniques de tantale susceptibles de former avec le métal un système électromoteur bien défini, où les mesures peuvent avoir une signification thermodynamique.

Le tantale a été utilisé sous forme de lames de 5×10 mm² préparées toujours de la même façon : frottées au papier émeri de grosseur de grains décroissante et dégraissées à l'acétone. Nous avons vérifié que dans les conditions de milieu, où on obtient des valeurs reproductibles, celles-ci ne dépendaient ni de l'origine de la lame ni de son « histoire ». Certaines expériences ont été effectuées avec des lames dégazées à 1400°C dans un vide très poussé, conservées dans des ampoules vidées et scellées (*), et introduites rapidement dans les solutions juste avant les mesures. Nous n'avons cependant pas observé de différences notables entre ces lames et les lames ordinaires et la reproductibilité des résultats semblait être plutôt moins bonne.

Les mesures des potentiels lame/solution ont été réalisées, à la température ordinaire, par rapport à l'électrode de calomel saturée, par la méthode classique d'opposition, à l'aide d'un potentiomètre AOIP ou MECI. Elles seront exprimées par la suite, sauf indication contraire, relativement à l'électrode d'hydrogène : $E_h = E_{HgCl} + 0{,}250$ volt. Nous négligerons les erreurs dues aux potentiels de diffusion que nous avons réduites au minimum par l'utilisation de siphons électrolytiques remplis, suivant le cas, de K_2SO_4 saturé ou de KOH.

Les mesures préliminaires ayant montré que les potentiels dépendaient du pH, notamment en solution fluorhydrique, celui-ci a été déterminé pour chaque solution à l'aide de l'électrode de quinhydrone,

(*) On peut cependant obtenir Ta métallique par électrolyse ignée ([6]).

(*) Nous remercions vivement M. G. DUPUY qui a bien voulu effectuer les opérations de dégazage.

après avoir vérifié l'exactitude des valeurs fournies dans les conditions de nos expériences.

Nous avons, en outre, constaté que le séjour d'une lame de Ta dans une solution de HF fait déplacer lentement le pH vers des valeurs plus élevées. Par exemple, une solution de pH initial 0,76, avait évolué après 250 heures en atteignant le pH 1,08. Cette variation est due à l'attaque de la lame, laquelle avait perdu pendant cet intervalle de temps environ 10 mg. :

$$Ta + 7F^- = TaF_7^{--} + 5e$$
$$5H^+ + 5e = 5H$$
$$\overline{Ta + 5H^+ + 7F^- = TaF_7^{--} + 5H}$$

D'autre part, les solutions fluorhydriques peu acides contenant du fluorure de tantale fraîchement préparé évoluent avec le temps en sens inverse, vers des pH plus faibles. Ces solutions ont été préparées à partir de Ta_2O_5 par fusion avec $KHSO_4$. Le produit de la fusion a été traité avec un grand volume d'eau, et l'hydroxyde ainsi obtenu par hydrolyse, dissous dans HF de titre approprié. Au besoin, le pH a été ensuite ajusté à la valeur voulue par addition soit de HF dilué soit de $Ta(OH)_5$, sans ne jamais neutraliser par une autre base. L'évolution que nous venons de signaler est sans doute due aux transformations lentes que subissent les produits de la dissolution avant d'atteindre leur état d'équilibre sous forme d'ions complexes TaF_7^{--} et autres ions. On peut, en effet, supposer, que si le milieu n'est pas très riche en ions F^-, l'hydroxyde se dissout d'abord en passant à l'état de micelles ou d'ions partiellement hydrolysés tels que TaO_2^+, $TaOF_2^+$. Ceux-ci réagissent peu à peu avec HF en excès suivant les équations :

1) $TaO_2^+ + 7HF = TaF_7^{--} + 2H_2O + 3H^+$

2) $TaOF_2^+ + 5HF = TaF_7^{--} + H_2O + 3H^+$

La solution s'enrichit en ions H^+ et le pH diminue. Par conséquent, les solutions fluorhydriques ont été utilisées seulement après que leur pH eût atteint une valeur pratiquement constante. Nous avons, en outre, mesuré le pH avant et après chaque expérience, et c'est la dernière mesure, plus proche des conditions d'équilibre, que nous utilisons.

Les solutions sulfuriques tantalifères ont été préparées d'une façon analogue à celle qui vient d'être décrite, mais dans ces cas l'acidité doit être très forte pour dissoudre même de petites quantités de l'hydroxyde.

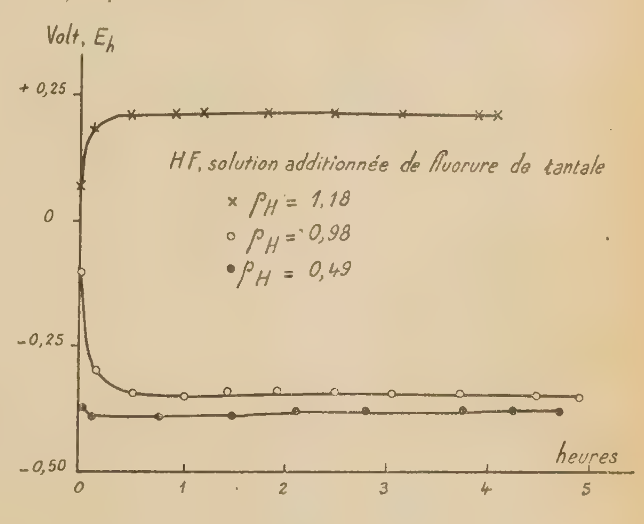
La plupart des mesures ont été effectuées à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'azote purifié par passage sur Cu chauffé à 400-450°. Tous les récipients contenant les solutions fluorhydriques ont été soigneusement paraffinés.

Résultats expérimentaux en milieu fluorhydrique. — Etant données la forte tendance du tantale à la passivation et l'incertitude fréquente quant à la nature de ses solutions, l'interprétation des valeurs mesurées ne peut être faite qu'avec une extrême prudence. Nous avons utilisé les critères suivants pour juger de la signification thermodynamique des potentiels :

1) *reproductibilité ;*

2) *stabilité* ; la variation du potentiel ne devait pas dépasser 2 à 3 millivolts par heure en tendant à s'annuler ;

3) *rapidité* d'obtention d'une valeur stable :



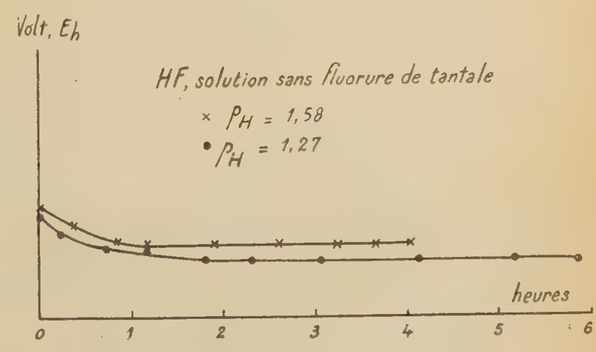


Fig. 1. — Évolution du potentiel du tantale avec le temps.

4) variation du potentiel avec le *changement chimique* du milieu (composition et concentrations), tout au moins qualitativement, dans le sens prévu par l'équation de la réaction présumée à l'électrode ;

5) retour du potentiel à sa valeur d'équilibre après une faible *polarisation* cathodique ou anodique ;

6) *évolution du potentiel avec le temps*, avant de prendre une valeur stable, vers des potentiels toujours plus négatifs ; ceci correspond, en effet, à une activation de l'électrode (dissolution de la couche superficielle), tandis qu'une évolution en sens inverse correspond à une passivation (formation ou épaississement d'une couche) (*).

Tous ces critères se vérifient d'une façon satisfaisante pour les solutions fluorhydriques de tantale de faible pH et pour ces solutions seulement. Les potentiels d'équilibre sont atteints ici rapidement, souvent en moins d'une heure, parfois au bout de quelques minutes (fig. 1). Avec les solutions additionnées de fluorure de tantale et aux pH relativement élevés, la reproductibilité est défectueuse, mais on peut tout de même affirmer que l'allure générale de la variation du potentiel avec le pH est correctement donnée par les courbes de la figure 2. La reproductibilité est mauvaise avec les solutions de pH élevé se trouvant à l'air. Nous ne nous occuperons donc par la suite, sauf indication contraire, que des potentiels mesurés dans une atmosphère d'azote purifié. Le potentiel évolue avec le temps toujours dans le sens négatif jusqu'aux pH voisins de 1,0 avec les solutions additionnées de fluorure et jusqu'à 1,6 avec les solutions sans ce sel.

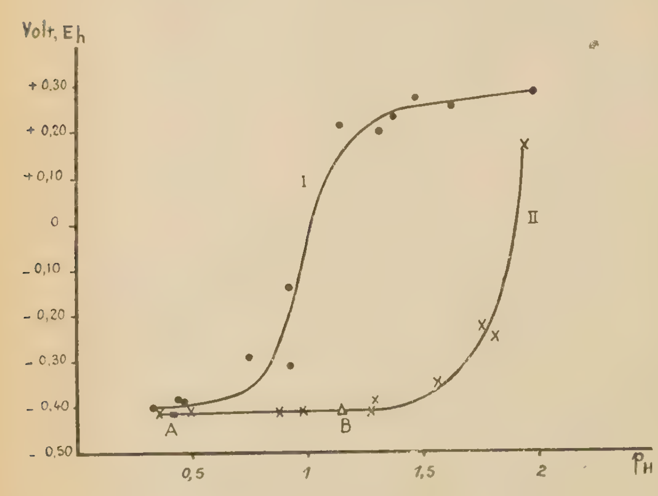


Fig. 2. — Variation du potentiel du tantale en fonction du pH.

Les courbes de la figure 2 montrent qu'au-dessous de ce pH la variation du potentiel avec le pH est très lente dans les solutions sans tantale, tandis qu'en présence de fluorure ajouté avant les mesures, le pH a apparemment une forte influence sur le potentiel presque dès le début de la courbe.

En réalité, ce n'est pas l'activité des ions H^+ qui détermine la valeur du potentiel, mais celle des ions F^-. Si on ajoute, en effet, du fluorure d'ammonium, à une solution de pH donné, celui-ci se déplace vers des valeurs plus élevées, tandis que le potentiel de Ta devient plus négatif et d'autant plus que la quantité ajoutée est plus grande. En voici quelques exemples :

pH initial	NH_4F ajouté en mg. (7 cm^3 de solution)	pH résultant	Potentiel à ce pH en absence de NH_4F	Potentiel mesuré
1,32	495	1,59	+ 0,27	— 0,47
—	380	1,75	— 0,26 (sans TaF_5)	— 0,47
2,0	282	4,03	+ 0,28	+ 0,19

Le fluorure d'ammonium peut être remplacé par un autre fluorure, par exemple, ZrF_4 ; 78 mg. de ce sel ont été ajoutés à 7 cm^3 d'une solution de HF de pH 1,22 ne contenant pas initialement de fluorure de Ta ; le potentiel de la lame de Ta s'est déplacé de — 0,41 à — 0,446 v. Si on avait substitué TaF_5 à ZrF_4 on aurait mesuré un potentiel voisin de + 0,25 volts (courbe I de la fig. 2). Cette expérience montre, en plus, que le déplacement du potentiel de la courbe I est bien dû à la nature propre des ions de tantale présents dans la solution et non pas à la présence d'ions d'un métal polyvalent quelconque (Zr).

Enfin, les courbes de la figure 3 montrent que le potentiel de Ta en solution fluorhydrique reprend, après une polarisation cathodique, assez rapidement sa valeur initiale. Il en est de même après des polarisations anodiques de courte durée. Notons toutefois, que dans le dernier cas le potentiel se stabilise à une valeur qui est très légèrement plus négative qu'avant la polarisation et que le contraire a lieu après une polarisation cathodique.

Ayant ainsi établi que le potentiel de Ta dans les solutions suffisamment acides, ou plus exactement contenant suffisamment des ions F^-, satisfait aux critères de réversibilité, il s'agit de trouver la réaction d'électrode à laquelle il correspond. Nous avons voulu d'abord nous assurer que le tantale ne fonctionnait pas dans ces solutions comme électrode d'hydrogène. Nous avons mesuré pour cela le potentiel de Ta dans une solution de HF de pH 0,49 se trouvant sous la pression d'une atmosphère d'hydrogène et nous avons trouvé la valeur de — 0,405 volt ; au pH 1,0 le poten-

(*) Voir cependant la note (**) en bas de la p. 239.

tiel mesuré est — 0,365 v. Ces potentiels sont sensiblement les mêmes dans une atmosphère d'azote ou à l'air. Avec le platine platiné dans l'hydrogène les potentiels dans ces solutions sont — 0,038 et — 0,065 v., exactement les valeurs qui correspondent aux pH donnés par l'électrode de quinhydrone.

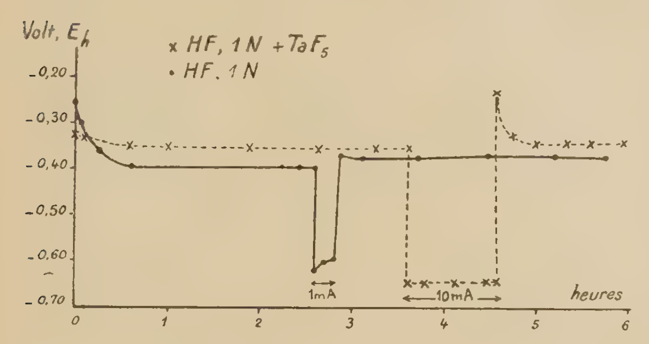


Fig. 3. — Potentiel du tantale après polarisation.

Les potentiels du tantale sont ainsi indépendants de la nature de l'atmosphère gazeuse et très différents des potentiels de Pt/H_2. Le sens de leur variation avec le pH est opposé à celui d'une électrode d'hydrogène. La réaction sur le tantale intéresse donc bien ce métal. Celui-ci est présent dans les solutions fluorhydriques sous forme d'ions complexes TaF_7^{--}. C'est cet anion complexe qui est également un constituant de la plupart des cristaux fluorés du tantale. L'existence de composés $MeTaF_6$ et Me_3TaF_8 (Me — métal alcalin) a été également signalée, mais les ions TaF_7^{--} sont les plus stables et présentent, en outre, la moyenne des deux autres espèces. Nous admettons donc que le potentiel mesuré correspond à la réaction :

(1) $$Ta + 7F^- = TaF_7^= + 5e$$

Sa variation avec l'activité des ions F^- est alors donnée par l'équation :

(2) $$E = E_0 + \frac{RT}{5\mathfrak{F}} \ln \frac{(TaF_7^{--})}{(F^-)^7}$$

Il résulte de l'équation que le potentiel de l'électrode varie peu avec l'activité des anions TaF_7^{--} (0,058/5 pour une variation de 10 à la température ordinaire) et qu'il est assez sensible à la variation de l'activité des ions F^- (0,012 × 7 pour une variation de 10). Ceci est vérifié au moins qualitativement, comme nous l'avons vu, avec les solutions additionnées de NH_4F (*). Lorsque la solution est très acide ou contient un excès d'ions F^-, même si elle est initialement exempte d'ions tantalifères, ceux-ci s'y forment assez rapidement, ne serait ce qu'en très faible quantité, par suite de l'attaque du métal. Il faut alors s'attendre à un potentiel pas très différent de celui qui correspond aux solutions 0,05M en TaF_7^- que nous avons utilisées, puisque une variation pas trop importante de l'activité de ces ions a un très faible effet sur le potentiel. Celui-ci devrait être plutôt légèrement plus négatif. C'est bien ce que nous indique le tronçon initial de la courbe II. Nous avons, en outre, préparé une solution de pH 0,39 contenant seulement 0,12 mg/cm³ de sel de Ta, c'est-à-dire 0,0006 M. environ. Le potentiel mesuré dans cette solution est donné par le point A de la figure 2. On voit qu'il se place bien sur la courbe II (solutions initialement exemptes de TaF_5), au-dessous de la courbe I (solutions 0,05M).

Avec l'augmentation du pH, l'activité des ions F^- diminue et on devrait s'attendre à ce que le potentiel devienne plus positif. C'est ce qu'on observe sur la courbe I, tandis que le relèvement de la courbe II est très lent jusqu'aux pH voisins de 1,5. Nous pensons que ceci est dû au fait que l'attaque de la lame, donc l'activité de TaF_7^{--}, diminue encore beaucoup plus fortement que celle des ions F^-. En passant, par ex., d'une solution de pH 0,5 à une solution de pH 1,25 et en admettant que la variation de l'activité de F^- est égale approximativement à celle de l'activité des ions H^+, on calcule facilement d'après l'équation (2) que la variation correspondante du potentiel, l'activité de TaF_7^{--} restant la même, est de 0,06 volt environ. La différence mesurée est de 0,03 v. L'écart, qui dépasse d'ailleurs à peine les limites de nos erreurs expérimentales, s'explique facilement par une concentration de TaF_7^{--} diminuée un peu plus de 100 fois.

Dans les solutions contenant initialement du fluorure de tantale, l'apport par l'attaque de la lame est négligeable et la variation du potentiel dans nos expériences de la courbe I, où la concentration du sel était pratiquement toujours la même, devait être déterminée uniquement par la variation de l'activité des ions F^-. On voit cependant que la montée de cette courbe est beaucoup plus rapide que l'équation (2) ne le laisse prévoir. En outre, la reproductibilité des mesures devient moins bonne. On pourrait penser qu'on a ici un début des phénomènes de passivation. Cette hypothèse est cependant à écarter, puisque les potentiels de la courbe II restent encore beaucoup plus négatifs jusqu'aux pH supérieurs à 1,6 et que la variation des potentiels avec le temps montre bien qu'il s'agit d'électrodes actives.

(*) Une vérification quantitative demanderait la connaissance des coefficients d'activité dans ces solutions.

Il semble que l'effet doit être attribué à un appauvrissement rapidement croissant des solutions en anions complexes TaF_7^{--} et leur substitution par des ions simples. La formation et la stabilité des ions TaF_7^{--} présuppose, en effet, un milieu riche en ions F^-, comme c'est le cas de tous les ions complexes de ce type. Lorsque la concentration de ces ions diminue, et avant qu'il se produise l'hydrolyse complète avec précipitation, les complexes se dissocient et donnent naissance à des ions partiellement hydrolysés tels que $TaOF_2^+$, $TaOF^{++}$, TaO_2^+. Ces derniers conféreraient à l'électrode un caractère plus noble, c'est-à-dire un potentiel plus positif.

Pour vérifier que la différence des deux courbes dans ce domaine de pH est bien due à la différence du rapport : ions tantalifères /F^-, nous avons mesuré le potentiel du tantale dans la solution 0,0006M et de pH 1,17. Le point B correspondant se trouve exactement sur la courbe II.

Aux pH encore plus élevés, les phénomènes d'hydrolyse et de passivation prédominent et on mesure des potentiels nettement plus positifs qu'on ne peut plus faire correspondre à des réactions électrochimiques déterminées.

Il semble, en conclusion, légitime d'admettre que le potentiel mesuré aux pH voisins de 0,5 correspond réellement à la réaction (1). Sans prétendre à une grande précision nous pouvons alors écrire :

$$Ta + 7F^-(pF = 0{,}5) \rightleftarrows TaF_7^{--}(0.05\,M) + 5e\,;$$
$$E_h = -0{,}41 \text{ v.}$$

En confondant l'activité de TaF_7^{--} avec la concentration 0,05 M, on calcule à l'aide de l'équation (2) pour le potentiel normal de l'électrode $Ta/TaF_7^{--}, F^-$ la valeur :

$$E_h^0 = -0{,}46 \text{ volt} \quad \text{à } 18^\circ C$$

Expériences dans d'autres milieux. — Les autres solutions acides dans lesquelles nous avons mesuré le potentiel du tantale sont : H_2SO_4 de diverses concentrations, HNO_3 0,5 N, HCl N. Dans aucun de ces milieux l'électrode ne prend une valeur définie, que ce soit à l'air ou dans l'azote, en absence ou en présence de sels de Ta. L'hydroxyde de tantale se dissout d'ailleurs d'une façon appréciable seulement dans l'acide sulfurique suffisamment concentré : des traces dans l'acide 3,4 N ; 1,4 mg/cm³ dans l'acide 6,76 N, et encore il n'est pas certain que les solutions formées ne soient pas colloïdales.

Dans toutes ces solutions le potentiel évolue généralement avec le temps vers des valeurs plus positives (fig. 4) et le plus souvent le potentiel n'est pas stabilisé même après un temps relativement long. D'autres fois il présente des fluctuations tout en évoluant lentement vers des valeurs positives ou bien les mesures potentiométriques deviennent difficiles et incertaines par suite d'une perte considérable de sensibilité dans le circuit.

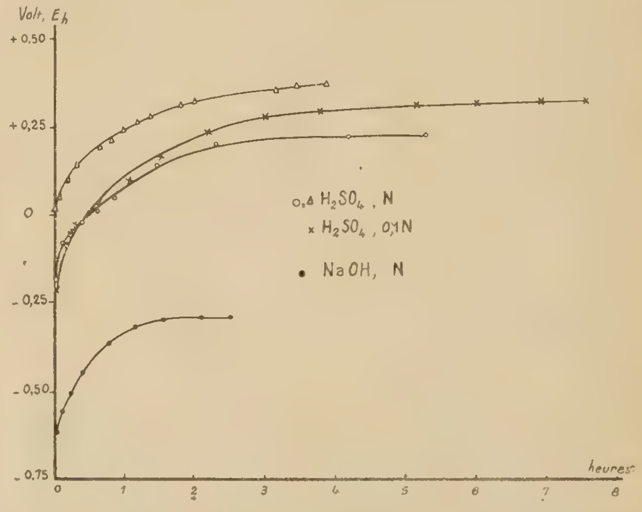


Fig. 4. — Évolution du potentiel du tantale avec le temps.

A titre purement indicatif nous donnons ci-après quelques valeurs des potentiels mesurés :

Acide	N	Potentiel E_h initial	Potentiel E_h « final »	Durée en heures	Remarques
H_2SO_4	6,76		—0,01v.	5 1/2	1,4 mg Ta_2O_5/cm² ; le potentiel passe par un maximum
»	»		+0,23	6	excès de $Ta(OH)_5$ en suspension
»	3,38		+0,29	7 1/2	traces de tantale dissous
»	1	+0,09	+0,05	6	$Ta(OH)_5$ en suspension.
»	0,1	—0,20	+0,34	7 1/2	—
»	»	—0,01	+0,34	48	à l'air
HNO_3	0,5	0,00	+0,34	23	—
HCl	1,0	—0,10	+0,10	17	à l'air

Le comportement de Ta dans NaOH et KOH N est analogue. Voici quelques potentiels mesurés :

NaOH	N	— 0,48 v. → —0,24 v.	6 h.	—
KOH	N	— 0,52 → —0,04	5 h.	—
»	»	— 0,53 → —0,21	9 h.	à l'air

Les valeurs que nous avons obtenues avec des solutions de KOH 6 N contenant du tantale ne semblent

pas être reproductibles non plus, mais ce milieu demande encore une étude ultérieure. Les faits exposés conduisent à penser que tout au moins dans tous les autres cas on a affaire à une passivation du tantale par suite d'une formation d'une couche mince et poreuse de son oxyde (*). Même dans l'azote purifié les traces d'oxygène résiduel ou l'attaque très lente par le solvant sont suffisantes pour provoquer cette passivation.

La théorie de l'ennoblissement d'une électrode sans passage de courant extérieur a été donnée par W. Müller ([10]) qui a attribué le phénomène à la formation de piles locales Me-MeO. Bien que l'oxyde de tantale soit un isolant, tant que l'épaisseur de la couche reste très faible, il peut fonctionner comme cathode, sur laquelle des phénomènes de transfert électronique, par exemple la dépolarisation de l'oxygène, peuvent se produire. D'après Müller, le potentiel mesuré E est donné par la relation suivante :

$$E = E_{Me} + (E_{MeO} - E_{Me})K$$

où $K = \frac{R}{R + r}$, peut varier entre 0 et 1 (R est la résistance de la couche, r celle de l'électrolyte dans les pores). On voit bien qu'avec l'accroissement de l'aire couverte par la couche et de R,K augmente et le potentiel mesuré tend vers le potentiel de la couche, plus noble que le métal (**).

Les courbes cinétiques de la variation du potentiel du tantale en fonction du temps (fig. 4) semblent suivre une loi exponentielle du type :

$$E_t = E_0 + E'(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

où E_0 est le potentiel mesuré à $t = 0$, E' et k sont des constantes (***).

Il est à peine nécessaire d'ajouter que le potentiel correspondant au palier des courbes de la figure 4 n'est nullement celui d'une couche couvrant entièrement la surface de la lame. Nous verrons plus loin qu'avant de devenir complètement passif et isolant, le tantale peut prendre des potentiels bien plus élevés par une polarisation cathodique suivie d'un fonctionnement en pile avec un métal plus noble.

Si on polarise cathodiquement le tantale dans une solution sulfurique ou nitrique, son potentiel, après la rupture du circuit et l'enlèvement de l'autre électrode, tend vers sa valeur initiale et à se stabiliser autour de 0,00 v. par rapport à l'électrode de calomel saturée. Nous confirmons ainsi les observations d'Audubert et Cornevin (1), mais nous avons constaté des fluctuations plus grandes, entre — 0,05 et + 0,15 volts. Dans les alcalis dilués, les potentiels après polarisation reviennent également aux valeurs initiales, plus négatives qu'en solution acide. L'effet de la polarisation, comme nous le verrons, est tout différent si après la rupture du courant extérieur, on laisse le tantale fonctionner en pile avec l'autre électrode.

Piles formées par le tantale avec d'autres métaux. — Formons une pile par une solution électrolytique de faible résistance et deux métaux polarisables, la solution ne contenant pas initialement d'ions de ces métaux. A la fermeture du circuit, les électrodes tendent à prendre, à la chute ohmique près, un potentiel commun. Comme la polarisabilité cathodique est, en règle générale, plus grande que celle de l'anode, cette dernière impose son potentiel. Mais cette règle peut être perturbée par divers facteurs en particulier par la passivité d'une des électrodes. On sait, en effet, qu'un métal ayant la tendance à la passivité acquiert cet état par contact direct ou électrolytique avec un métal plus noble, dont il prend le potentiel. Par contre, il tend à perdre sa passivité par contact avec un métal plus vulgaire. Une électrode, comme le tantale, prendra donc toujours le potentiel de son partenaire, plus noble ou plus vulgaire, dans les solutions, où il est passif. Cette prévision est confirmée par nos expériences effectuées, à l'air, avec des solutions de H_2SO_4 0,1 N. Les valeurs des potentiels, avant et après la fermeture du circuit sur un microampèremètre, sont exprimées dans le tableau suivant par rapport à l'électrode de calomel saturée.

(*) Cependant un examen microscopique avec un grossissement de 500 fois ne montre aucune modification d'aspect des lames passivées.

(**) Il a été cependant montré par Akimov ([11]) que si l'accroissement de la couche se produit par *l'épaississement* de plages minces conductrices et non par l'augmentation de l'étendue de ces dernières, le potentiel mesuré peut devenir plus négatif par suite de l'augmentation de la polarisabilité de la cathode.

(***) Cette équation diffère notablement de l'équation théorique qui a été donnée par Müller et Konopicky ([12]) et qui se prête d'ailleurs difficilement à une vérification expérimentale :

$$\frac{E_m - E_t}{E_t - E_c} = e^{\frac{t-k}{k'}}$$

où Em est le potentiel réversible du métal dans l'électrolyte des pores, Ec est le potentiel de l'oxyde. L'équation (3) peut se justifier théoriquement si on admet que l'accroissement du potentiel est proportionnel à l'augmentation de la masse de la couche, c'est-à-dire à la quantité d'oxygène fixée et qu'on suive un raisonnement analogue à celui qu'Audubert et Roulleau([1]) ont utilisé pour interpréter la variation du *courant* dans la polarisation anodique du tantale. La question sort cependant des cadres de notre étude.

Métal	Potentiel E_{HgCl} avant la fermeture du circuit	Potentiel E_{HgCl} après la fermeture du circuit	Métal	Potentiel E_{HgCl} avant la fermeture du circuit	Potentiel E_{HgCl} après la fermeture du circuit
Ta	+0,07	+0,45	Ta	+0,109	— 0,20
Pt	+0,55	+0,46	Ni	—0,25	— 0,20
Ta	—0,049	+0,081	Ta	+0,147	- 0,39
Ag	+0,088	+0,081	Pb	—0,387	— 0,39
Ta	+0,08	—0,028	Ta	+0,103	— 0,54
Cu	—0,023	—0,028	Sn	—0,463	— 0,54
Ta	+0,062	—0,031	Ta	—0,10	— 0,66
Bi	—0,022	—0,031	Al	—0,51	— 0,67
Ta	+0,097	—0,07	Ta	—0,10	— 0,96
Sb	—0,070	—0,07	Zn	—0,96	— 0,99
Ta	+0,109	+ 0,05			
Mo	+0,034	+ 0,05			

Nous avons obtenu des résultats analogues avec des solutions de HCl N, HNO_3 0,5 N et KOH N. Le tantale prend toujours le potentiel de l'autre électrode que celle-ci soit cathode ou anode. Le courant de la pile, faible dès le début, tend rapidement à s'annuler ($< 5.10^{-7}$A), sauf dans le cas de Zn et Al, où on observe un courant appréciable pendant plusieurs heures.

Tout autre est le comportement de Ta dans les solutions de HF 2,5 N (pH voisin de 0,5), où il est actif : il impose son potentiel aux métaux plus nobles et prend celui des partenaires plus vulgaires :

Métal	Potentiel E_{HgCl}		Courant de la pile en milliampères	
	avant la fermeture du circuit	après la fermeture du circuit	initial	après 15 min.
Ta	— 0,64 v.	— 0,60	3,0	1,2
Pt	+ 0,57	— 0,59		
Ta	— 0,64	— 0,53	~ 1,0	0,05
Ag	+ 0,23	— 0,53		
Ta	— 0,64	— 0,53	0,12	0,17
Cu	+ 0,01	— 0,57		
Ta	— 0,635	— 0,63	1,1	0,6
Bi	— 0,157	— 0,62		
Ta	— 0,635	— 0,63	1,0	0,18
Sb	— 0,134	— 0,63		
Ta	— 0,635	— 0,592	0,5	0,5
Ni	— 0,157	— 0,588		
Ta	— 0,60	— 0,58	0,9	0,7
Pb	— 0,48	— 0,56		
Ta	— 0,64	— 0,564	0,17	0,02
Fe	— 0,526	— 0,542		
Ta	— 0,635	— 0,602	0,6	0,45
Sn	— 0,586	— 0,59		
Ta	— 0,64	— 0,88	3,9	4,0
Zn	— 0,96	— 0,95		
Ta	— 0,64	— 0,85	2,7	2,7
Al	— 0,89	— 0,89		

On voit cependant que, contrairement à la règle générale, dans la compétition Ta-Fe, c'est le potentiel cathodique qui l'emporte. En solution de HF N on observe encore une autre exception : le bismuth impose son potentiel à Ta (E_{Bi} initial — 0,105 v., dans la pile — 0,127 ; les potentiels de Ta sont — 0,64 et — 0,15). Les exceptions s'expliquent sans doute par le fait que les deux métaux, Fe et Bi, forment des fluorures insolubles qui couvrent, dans certaines conditions, la surface de la cathode et la rendent ainsi difficilement polarisable (électrode de seconde espèce).

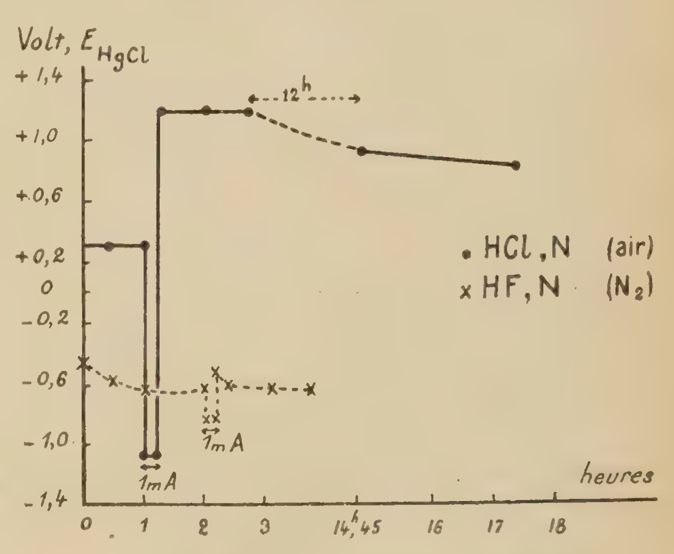


Fig. 5. — Influence d'une polarisation cathodique sur le potentiel du tantale en pile avec le platine.

Nous avons fait, en outre, quelques observations sur des piles Ta-Pt après polarisation des électrodes avec un courant de l'ordre de 1 mA /cm² pendant une dizaine de minutes. Le comportement de Ta est illustré par les courbes de la figure 5. En solution fluorhydrique, il est analogue à celui que nous avons déjà observé avec les électrodes de Ta isolées après polarisation : le métal, à la coupure du courant extérieur, reprend rapidement le potentiel initial de son état actif. Par contre, en solution chlorhydrique, le potentiel très négatif lors de la polarisation, monte brusquement, peut être instantanément, dès qu'on coupe le courant, vers le potentiel positif de Pt, bien supérieur à la valeur que ce métal avait avant sa polarisation anodique. Les deux électrodes gardent leurs potentiels, à peu près égaux, pendant très longtemps (plus de 10 h.) pour descendre ensuite lentement vers le potentiel spontané de Pt dans le milieu examiné. On

observe la même allure de la variation du potentiel de Ta en solution nitrique ou sulfurique diluée.

On peut donc *par polarisation cathodique ennoblir considérablement le tantale*, s'il reste en contact électrolytique avec la seconde électrode, plus noble et elle-même passive. Ce résultat, surprenant à première vue mais s'expliquant par la passivité du tantale, peut sans doute être obtenu également avec d'autres métaux passifs.

L'ensemble des observations faites sur les piles confirme la conclusion que nous avons tirée des mesures des potentiels des électrodes isolées de Ta, à savoir que c'est dans les solutions fluorhydriques et dans celles-ci seulement que ce métal exerce une activité électromotrice à laquelle on peut attribuer une signification thermodynamique précise. Dans cette attribution on doit naturellement encore considérer la nature des ions qui participent à la réaction et avec lesquels l'électrode est en équilibre. Or, la valence élevée de Ta rend pratiquement impossible l'existence de ses ions simples (Ta^{+++++}) en solution aqueuse. Ceux-ci tendent à s'hydrolyser ou à se complexer, et c'est à l'état de complexes fluorés qu'ils acquièrent une stabilité suffisante pour permettre des mesures électrochimiques précises (*). C'est donc par rapport à ces ions complexes qu'on peut et qu'on doit placer le tantale dans la série des potentiels électrochimiques normaux. La valeur que nous avons établie plus haut pour le potentiel de *l'électrode* $Ta/TaF^{--}, F^{-}$ ($E^0_h = -0{,}46$ v.) montre que celle-ci *se situe entre les électrodes de* Fe/Fe^{++} (— 0,44) *et* Cr/Cr^{+++} (— 0,55).

Le 20 juin 1947,
Paris, Institut du Radium.

(*) La possibilité d'existence de réactions électrochimiques réversibles entre Ta et certains anions organiques n'est pas exclue. Il reste encore, en outre, à éclaircir le fonctionnement de l'électrode Ta/tantalates, alcalis concentrés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Günther-Schulze et Betz. — *Z. Physik*, **68** (1931), 145 ; **73** (1931), 586 ; Schupp, *ibid.*, **84** (1933), 417 ; *Z. Phys. Chem.*, **141** (1929), 343 ; Burgers, Claassen et Zernicke. — *Z. Physik*, **74** (1932), 593 ; Audubert et Roulleau, *J. Chim. Phys.*, **37** (1940), 101 ; Audubert et Cornevin, *ibid.*, **38** (1941), 46.

(2) Kuessner. — *Z. Elektroch.*, **16** (1910), 754.

(3) Gall et Miller. — *Canada Pat.*, 435261, 11 juin 1946 ; P. H. Wei, Brevet français 920915, 1er avril 1947.

(4) Isgarischew et Prede. — *Z. Elektroch.*, **40** (1934), 295.

(5) Holt. — *Ibid.*, **41** (1935), 309.

(6) Driggs et Lilliendahl. — *Ind. Eng. Chem.*, **23** (1931), 634 ; Kirk et Bradt, *Trans. Electroch. Soc.*, **70** (1936), 231.

(7) Bolton. — *Z. Elektroch.*, **11** (1905), 45 ; Vlès et Ugo, *Arch. Phys. Biolog.*, **7** (1929), 119 ; Muthmann et Fraunberger, d'après Abegg, *Inorgan. Chem.*, vol. III, **3**, 846 ; Krüger et Kahlenberg, *Trans. Electroch. Soc.*, **58** (1930), 107.

(8) Hevesy. — *Z. Elektroch.*, **18** (1912), 546.

(9) Hevesy et Slade. — *Ibid.*, 1001.

(10) W. Müller. — *Monats. Chem.*, **52** (1929), 53 ; *Trans. Electroch. Soc.*, **73** (1939), 167.

(11) Akimov. — *La Corrosion des Métaux*, Moscou, 1945, p. 91.

(12) Müller et Konopicky. — *Monats. Chem.*, **52** (1929), 463

ABSORPTION CONSERVATIVE DANS LES SOLUTIONS DE POLYMÈRES

Par Paul DOTY

Department of Chemistry, University of Notre-Dame
Notre-Dame (Indiana)

Peut-être dois-je rappeler que lors d'une visite précédente ici et à Strasbourg (1), il parut opportun de discuter en détail le phénomène de la diffusion de la lumière par des solutions, et de revoir la détermination du poids moléculaire et des dimensions des macromolécules par des mesures optiques seulement. Aujourd'hui nous allons poursuivre cette étude en considérant particulièrement la turbidité des solutions de polymères mesurée au spectrophotomètre (4).

Une solution diluée de molécules, dont les dimensions maxima sont plus petites que 1/20 de la longueur d'onde de la lumière, diffusera une fraction de la lumière incidente de telle façon que la distribution angulaire soit symétrique par rapport à la direction transversale. Cette distribution angulaire est la même que pour un gaz, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à $(1 + \cos\theta^2)$ où θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Un tracé d'une telle distribution angulaire est montré par la figure 1 (courbe extérieure). Dans l'espace à 3 dimensions cette figure donne un solide de révolution par rotation autour d'un axe coïncidant avec le faisceau incident. Le volume de la figure ainsi formée est exactement une mesure de la quantité de lumière diffusée et par conséquent est directement proportionnel à la turbidité. Un tel solide *régulier* peut être caractérisé soit par son volume, soit par la distance du centre à la surface pour un angle donné. Conséquemment la turbidité peut être déterminée à partir de la transmission (correspondant à la mesure du volume) ou à partir de l'intensité de la lumière à des angles appropriés. La méthode de transmission a été peu utilisée avec des solutions de polymères, parce que la dimension réelle de beaucoup de molécules de polymères usuels excède le 1/20 de la longueur d'onde.

Quand la dimension moléculaire est intermédiaire entre le 1/20 de la longueur d'onde et la longueur d'onde, il n'y a plus symétrie par rapport à la direction transversale : des interférences destructrices de la lumière diffusée par les différentes parties de la même molécule entraînent une diminution de la quantité de lumière diffusée. Cela est montré par les 2 courbes intérieures de la figure 1. La courbe moyenne correspond à la diffusion par un polymère, dont la racine du carré moyen de la distance des extrémités est le 1/4 de la longueur d'onde de la lumière, et pour la courbe intérieure, à la moitié de la longueur d'onde. Le poids moléculaire est le même dans les 3 cas. Puisque la turbidité de Rayleigh correspondant à la courbe extérieure est reliée d'une manière simple au poids moléculaire, nous devons trouver un procédé pour corriger les mesures faites sur des solutions ne diffusant pas selon Rayleigh. Quand la turbidité est

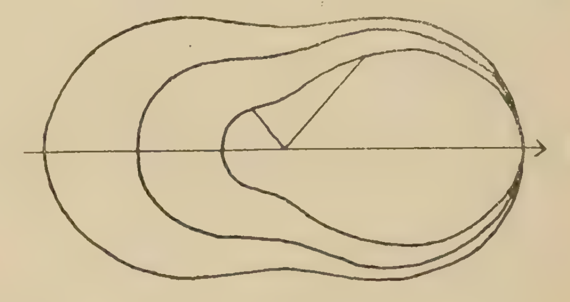


Fig. 1.

mesurée par diffusion, la correction est faite par une mesure de dissymétrie. C'est la raison pour laquelle on mesure le rapport de la lumière diffusée en avant, à celle diffusée en arrière pour des paires d'angles symétriques par rapport à 90°. Ce rapport, cette dissymétrie, caractérise l'enveloppe du rayonnement et permet de lire sur un graphique préparé préalablement (1, 2, 3) le facteur de correction correspondant pour la turbidité.

Il est évident qu'un genre analogue de graphique de correction de turbidité peut être préparé pour les mesures de transmission. Au lieu de corriger l'intensité mesurée dans la direction transversale, il faut maintenant faire une correction pour la perte de volume du solide de révolution due aux interférences.

Le volume de nombre de solides analogues à ceux obtenus par rotation des courbes de la figure 1 a été

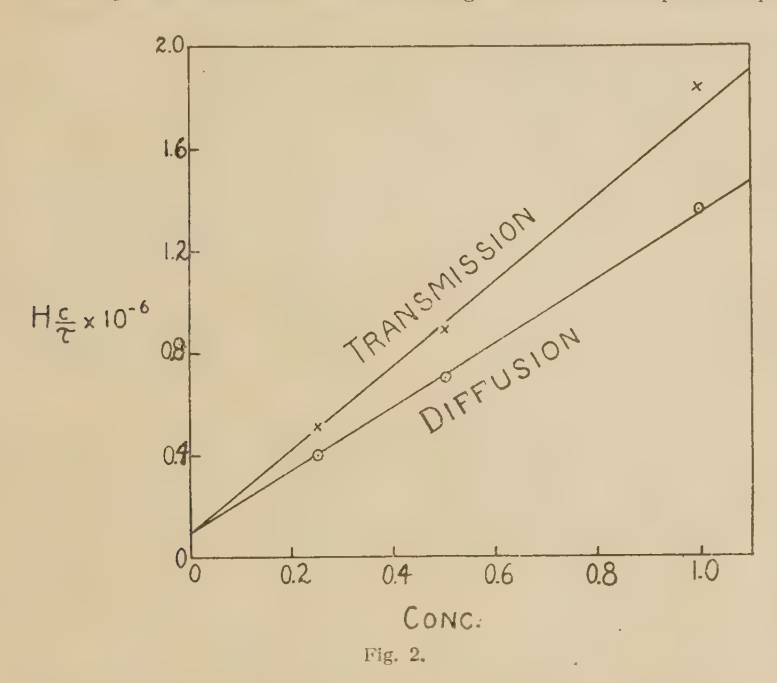


Fig. 2.

obtenu par intégrations graphiques et contrôlé avec des modèles en bois. Le résultat est une courbe reliant le facteur de correction pour la turbidité mesurée par transmission, à la dissymétrie.

Nous sommes maintenant à même de mesurer la turbidité d'une solution de polymères à grosses molécules par 2 méthodes différentes afin de voir si les résultats sont concordants. Les résultats obtenus avec des polymères dissous dans la méthyléthylcétone sont montrés par la figure 2. On voit que les 2 méthodes donnent essentiellement la même intersection corres- pondant à un poids moléculaire de 10.000.000. Ainsi il apparaît que les mesures de transmission peuvent remplacer les mesures de diffusion pour la détermination de la turbidité.

De telles mesures de transmission sont faites convenablement avec un spectrophotomètre en utilisant une cellule de 10 cm. La conséquence de ce procédé est qu'il est très facile de mesurer la turbidité pour différentes longueurs d'onde. Cette mesure (la dispersion de la turbidité) est très utile, car elle équivaut à mesurer la dissymétrie qu'elle peut ainsi remplacer

La situation se présente de la manière suivante : la quantité physique qui caractérise l'enveloppe du rayonnement d'une molécule de polymère est R/λ où R est la racine du carré moyen de la distance des extrémités et λ la longueur d'onde de la lumière. Donc diminuer la longueur d'onde équivaut clairement à accroître R. Ce résultat sera encore plus marqué par suite des pertes de la turbidité de Rayleigh dues aus interférences. Donc la turbidité doit s'écarter de plus en plus du cas de Rayleigh lorsque la longueur d'onde diminue. Cela revient à dire que pour de grosses molécules la turbidité n'est pas proportionnelle à $1/\lambda^4$ mais à une puissance plus faible qui dépend de R. La relation entre l'exposant de λ,$(4-n)$, et R peut être calculée à partir de la courbe de correction de turbidité pour la transmission : ce qui a été fait pour les molécules nouées au hasard, en bâtonnets et sphériques. Le résultat pour chacun de ces cas sera 3 courbes pour chaque modèle reliant $4-n$ à R/λ,

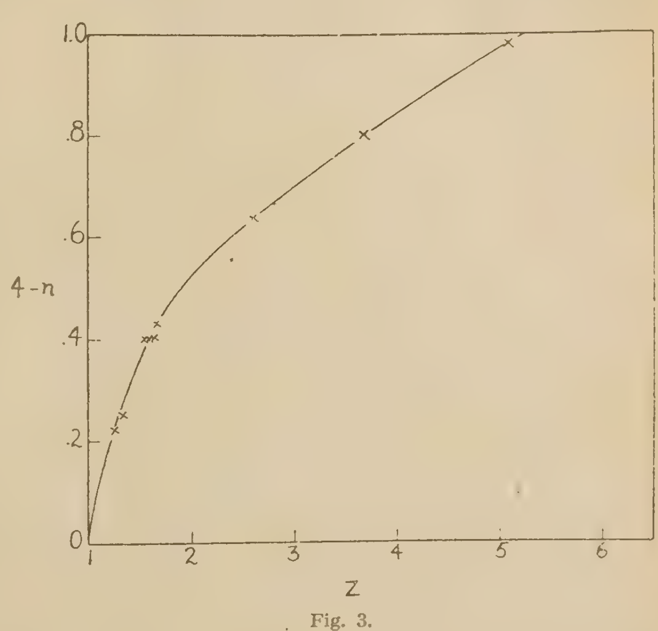


Fig. 3.

la dissymétrie Z et le facteur de correction. C'est maintenant que nous pouvons voir la relation unique

entre la dispersion de la turbidité (*), la grosseur des molécules, la dissymétrie et l'écart avec la diffusion de RAYLEIGH.

Pour montrer l'existence de la relation entre (4 — n) et la dissymétrie, les résultats de mesures sur 3 solutions différentes de polymères à 3 concentrations différentes sont montrés dans la figure 3. Une correspondance point par point entre (4 — n) et Z est relevée. Pour être plus précis cependant nous devons reconnaître que (4 — n), Z et le facteur de correction varient avec la concentration. Donc des relations absolues entre ces quantités et R/λ existeraient seulement pour les dilutions infinies. La dissymétrie limite, [Z], a toujours été employée pour déterminer la dimension des molécules de polymères. Quand les calculs mentionnés plus haut seront complets, cela sera également possible avec les mesures de dispersion. En conclusion, nous voyons que le poids et la dimension des macromolécules dissoutes montrent plusieurs propriétés optiques intimement liées. En conséquence les mesures de transmission ou de diffusion peuvent être combinées avec des mesures de dissymétrie ou de dispersion pour donner le poids et la dimension de macromolécules.

(*) La turbidité est définie comme le coefficient d'extinction quand toute la lumière enlevée au faisceau incident est due à la diffusion. Donc la turbidité, τ est donnée par :

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}$$

où l est la longueur du trajet lumineux dans la solution, I_0 l'intensité incidente et I l'intensité après passage à travers la solution. Cette absorption apparente est appelée « conservative » par opposition à l'absorption réelle qui est appelée « consomptive » (HELLER).

BIBLIOGRAPHIE

1) DOTY (P.). — *J. Chim. Physique* (1947).
2) STEIN (R.) et DOTY (P.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 159 (1946).
3) OSTER (G.), DOTY (P.) et ZIMM (B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **69**. 1193 (1947).
4) DOTY (P.), AFFENS (W.) et ZIMM (B.). — *Trans. Far. Soc.* (1947).

SUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A PARTIR DE LA SURFACE EXPÉRIMENTALE $f(c, x, t) = 0$

Par Edouard CALVET

SOMMAIRE

Nous avons déjà montré comment le coefficient de diffusion K défini par

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

peut être obtenu à partir de la surface expérimentale

$$f(c, x, t) = 0$$

enregistrée en courbes de niveau c = Constante avec notre méthode interférométrique.

La présente note donne le moyen d'obtenir le coefficient « vrai » de diffusion D défini par

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{d}{dx}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right).$$

1° Par la mesure des valeurs de K et l'emploi de la relation $D = D_0 (1 - Ac)$, bien vérifiée pour les variations de c qui se produisent au cours d'une expérience de diffusion. $D_0 = K_0$ représentent la valeur commune de D et K à concentration nulle).

2° Par la mesure directe des valeurs de D à partir des courbes expérimentales représentant $f(c, x, t) = 0$.

J'ai précédemment décrit la méthode interférométrique d'étude de la diffusion verticale dans les liquides qui m'a permis *l'enregistrement direct* de la projection en courbes de niveau c = Cte de la surface $f(c, x, t) = 0$ représentant la concentration c à un instant t et au niveau x de la cuve dans laquelle un *processus quelconque* de diffusion verticale se produit.

On en tire la mesure des dérivées partielles de c par rapport à x et à t et le coefficient de diffusion de Fick défini par

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (1)$$

J'avais constaté que K varie avec c et avec $\partial c/\partial x$. En reprenant la théorie de la diffusion de Nernst et en appliquant l'équation de Van der Waals à la solution j'ai établi la relation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_0\left[(1 - Ac)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - A\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2\right] \qquad (2)$$

ou

$$K = K_0 [1 - A (c + \varphi)] \qquad (3)$$

avec

$$\varphi = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 \Big/ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

φ a bien les dimensions d'une concentration ;

K_0 est le coefficient de Fick à gradient nul et à concentration nulle.

A est une grandeur reliée aux coefficients a et b de l'équation de Van der Waals appliquée à la solution ($A = b - a/RT$). A est une fonction de c qu'on trouve très sensiblement constante dans le faible intervalle des variations de c mis en jeu au cours d'une expérience de diffusion.

Nous utilisons habituellement l'équation (3) pour évaluer K_0 en extrapolant la courbe $K = f(c + \varphi)$ qui est bien linéaire. Nous avons notamment appliqué avec pleine satisfaction cette équation à la diffusion de substances minérales et organiques ainsi que de protéines et d'autres macromolécules.

La question suivante m'a été posée par P. H. Hermans au Colloque des hauts polymères de Strasbourg (1946) : peut-on, avec les clichés que j'ai obtenus, évaluer le coefficient « vrai » de diffusion (celui de Boltzmann) défini par

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{d}{dx}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (4)$$

et, dans le cas où la chose est possible, D est-il encore fonction du gradient de concentration ?

La présente Note est la réponse à cette question intéressante.

Relation entre K et D. — L'équation (2) est identique à l'équation que l'on obtient à partir de (4) en admettant que D varie linéairement avec c suivant

$$D = D_0 (1 - Ac). \qquad (5)$$

Les grandeurs limites K_0 et D_0 (valeurs de K et D à concentration nulle et à gradient nul) sont alors identiques.

Il en résulte que le fait d'avoir établi expérimentalement la validité de l'équation (2), tout au moins

dans le cas des solutions diluées, est en même temps une vérification de l'équation (5).

Les deux grandeurs fondamentales à évaluer sont donc $K_0 = D_0$ et A et leur connaissance permet de trouver les valeurs de D correspondantes à celles de K.

Pour cela on remarque que la droite $K = f(c + \varphi)$ est la même que la droite $D = f(c)$ puisque les valeurs limites K_0 et D_0 sont les mêmes ainsi que leur pente A.

Exemple : Pour une solution d'ovalbumine diffusant dans l'eau à 14°6 on trouve les valeurs suivantes pour K et D :

$c \cdot 10^4$	$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot 10^3$	$\varphi \cdot 10^4$	$K \cdot 10^7$	$D \cdot 10^7$
0,0	0,0	0,0	7,70	7,70
67,8	35,9	116,9	5,8	6,65
45,2	31,24	70,1	6,6	7,0
40,7	33,12	54,6	6,7	7,07
9,04	9,54	10,8	7,5	7,56
6,78	7,85	9,2	7,5	7,60

On trouve A = 20. On remarque que D n'est fonction que de c et non de $\partial c/\partial x$ tout au moins pour les solutions diluées que nous avons étudiées.

Calcul direct du coefficient D à partir des courbes enregistrées (courbes c = Cte dans le plan des X, T du cliché). — Il était intéressant de vérifier les résultats précédents par le calcul direct de D à partir des courbes enregistrées. Celles-ci sont des courbes d'égale concentration et l'intervalle de 2 courbes consécutives correspond au même intervalle de concentration Δc. Appelons I′ la distance de 2 courbes consécutives comptée parallèlement à l'axe des X (il y correspond sur la cuve une distance Δx telle que $I' = G.\Delta x$, G étant le grandissement de l'appareil). Soit I la distance de 2 courbes consécutives comptée parallèlement à l'axe des T (on a $I = v.\Delta t$), v étant la vitesse linéaire de l'enregistreur. Ecrivons (4) sous la forme

$$\int_{-\infty}^{x} \frac{\partial c}{\partial t}\, dx = D\, \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{I} v; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{I'} G; \quad dX = G\, dx.$$

On déduit :

$$D = \frac{v}{G^2}\, I' \int_{-\infty}^{X} \frac{1}{I}\, dX. \qquad (7)$$

On fait dans le cliché une coupe mn parallèle à l'axe des X et on mesure au comparateur les abscisses X des intersections des courbes enregistrées avec mn. On en déduit les intervalles $I' = \Delta X$ et on peut tracer la courbe $I' = f(X)$. En même temps, on pointe les intervalles $I = \Delta T$ qui séparent chacune des intersections précédentes avec la courbe voisine suivant une parallèle à l'axe des T. On peut ainsi tracer la courbe $1/I = f(X)$.

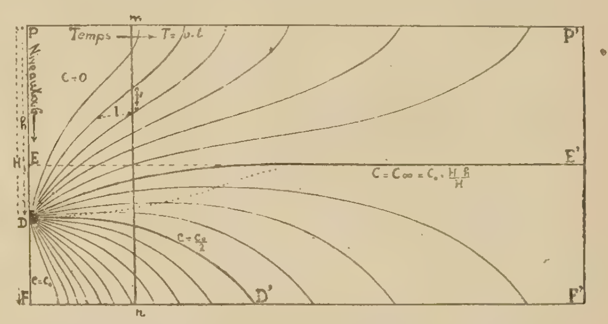


Fig. 1. — Diagramme schématique montrant la forme des courbes enregistrées. Le nombre des courbes c = Constante a été beaucoup réduit.
D niveau primitif séparant la solution (DF) du solvant pur (DP).
FF′ fond de la cuve ; PP′ plafond.

Supposons d'abord que cette courbe puisse être tracée complètement. Il suffirait alors d'évaluer l'aire

$$S = \int_{-\infty}^{X} \frac{1}{I}\, dX$$

pour trouver D.

$$D = \frac{v}{G^2} \cdot S \cdot I' \cdot \qquad (8)$$

En réalité le problème est un peu plus complexe. La courbe $1/I = f(X)$ est asymptotique à l'axe des X par ses deux extrémités et à partir d'une certaine valeur X_0 de X l'aire

$$S_0 = \int_{-\infty}^{X_0} \frac{1}{I}\, dX$$

est inaccessible. On est alors conduit à calculer indirectement cette portion d'aire S_0 de la façon suivante : ayant préalablement déterminé D_0 et A par la méthode habituelle, on utilise l'équation (5) pour calculer D au point d'abscisse X_0. La connaissance de D et de l'intervalle I′ pour le point X_0 donne S_0 en utilisant l'équation (8).

La mesure de

$$S = S_0 + \int_{X_0}^{X} \frac{1}{I}\, dX$$

ainsi que de I′ donne D à l'aide de (8) pour toute autre valeur de X. J'ai vérifié que ces valeurs de D ainsi obtenues satisfont bien l'équation (5).

La détermination directe de D par la précédente méthode d'intégration ne présente un réel intérêt que hors des limites de concentration pour lesquelles les équations équivalentes (3) et (5) ne sont plus satisfaites, c'est-à-dire pour des solutions trop concentrées diffusant dans le solvant pur. Dans ces conditions, notre équation approximative de la diffusion (3) valable seulement pour les solutions diluées, n'étant utilisée que pour le calcul de la petite portion inaccessible S_0 (où la concentration est faible), le calcul de D est rigoureux pour n'importe quelle concentration. Le passage de K à D par l'équation (5) devenant impossible notre méthode de mesure directe de D s'impose alors.

Marseille, 28 juin 1947.

BIBLIOGRAPHIE

C. R. Ac. des Sciences, **220**, 1945, p. 597 ; **221**, 1945, p. 403 ; **222**, 1946, p. 1295.

J. Chim. Phys., **43**, 1946, p. 37-53 et **43**, 1946, p. 84-87.

RECHERCHES SUR LA SOLUBILITÉ DU NITRATE D'URANYLE DANS L'ÉTHER ÉTHYLIQUE

Par M. BACHELET et E. CHEYLAN

RÉSUMÉ

Pour expliquer la grande solubilité du nitrate d'uranyle dans l'éther éthylique, différentes études ont été faites.

Les courbes qui donnent la concentration du nitrate d'uranyle bi-hydraté en fonction de la densité, ou à saturation, en fonction de la température ne présentent pas de point singulier. Néanmoins des nombreux essais de cristallisation qui ont été réalisés, on peut conclure que les solutions saturées à des températures comprises entre 45° et 15° et refroidies entre 15° et 0° cristallisent en donnant un produit dont la composition correspond à la formule $(NO_3)_2UO_2$, $2H_2O$, $2(C_2H_5)_2O$ et qui a, comme point de fusion : $f = 45°$.

En partant de solutions saturées entre 0° et — 30° on obtient par refroidissement entre — 3° et — 80° des cristaux de formule : $(NO_3)_2UO_2$, $2H_2O$, $4(C_2H_5)O$ dont $f = 2°$.

En soumettant périodiquement le composé le plus éthéré à l'action du vide, il y a départ d'éther. En mesurant la quantité d'éther extraite et la tension de vapeur du composé après chaque extraction, on obtient une courbe dont l'examen confirme et complète les résultats précédents. Le composé tétraéthéré a une tension de vapeur de 102 mm de mercure à 0°. Par action du vide il perd progressivement deux molécules d'éther et se transforme en nitrate d'uranyle bi-hydraté, biéthéré dont la tension de vapeur est de 16 mm de mercure à 0°.

Ce dernier composé perd ses deux dernières molécules d'éther pour donner le nitrate d'uranyle bi-hydraté dont la tension de vapeur est négligeable.

Introduction. — La solubilité très forte du nitrate d'uranyle dans l'éther est exceptionnelle si on la compare à celle des autres nitrates métalliques.

Nous avons cherché à expliquer cette solubilité par l'existence des composés d'addition du nitrate d'uranyle et de l'éther. Pour les isoler nous avons fait cristalliser diverses solutions éthérées de nitrate d'uranyle en les portant à des températures comprises entre + 15° et — 80°.

Il existe plusieurs nitrates d'uranyle qui diffèrent seulement entre eux par leur nombre de molécules d'eau de cristallisation.

Le plus usuel est le nitrate hexahydraté $(NO_3)_2UO_2$, $6H_2O$. Par un chauffage prolongé à une température de 100° on obtient le nitrate dihydraté $(NO_3)_2UO_2$, $2H_2O$.

En chauffant à une température supérieure, voisine de 160° on obtient finalement le nitrate anhydre, mais il est difficile d'éviter un début de décomposition.

Le nitrate hexahydraté se dissout très facilement dans l'éther et il se produit une couche aqueuse à partir d'environ 72 grs dans 100 cc. d'éther. Le nitrate dihydraté se dissout dans l'éther sans donner de couche aqueuse. Le nitrate anhydre est pratiquement insoluble dans l'éther.

Pour simplifier l'étude de la solubilité, nous avons commencé par opérer avec le nitrate dihydraté de façon à n'avoir qu'une seule phase liquide même aux fortes concentrations. En refroidissant des solutions éthérées de nitrate dihydraté nous avons observé les phénomènes suivants :

La solution saturée à la température de + 10° contient approximativement cinq molécules d'éther pour une de nitrate d'uranyle dihydraté ; elle cristallise si on la refroidit à 0° et le produit essoré a une composition qui correspond à la formule $(NO_3)_2UO_2$, $2H_2O$, $2Et_2O$ ou $Et_2O = (C_2H_5)_2O$. Si on porte à — 80° les eaux-mères on obtient une deuxième cristallisation encore plus abondante que la première et les cristaux essorés contiennent deux molécules d'éther de plus que les précédents, leur formule est $(NO_3)_3UO_2$, $2H_2O$, $4Et_2O$.

Il se fait aussi ce produit lorsqu'on porte directement a — 80° une solution contenant un peu plus de 6 molécules d'éther par molécule de nitrate dihydraté et incristallisable aux températures supérieures ou égale à 0°.

Pour expliquer clairement ces expériences nous avons fait l'analyse des produits obtenus et déterminé la solubilité à des températures comprises entre + 30° et — 80°. De plus nous avons fait les études suivantes :

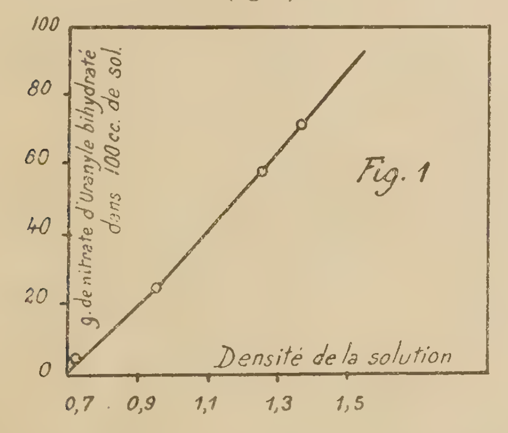
1° Variation de la température en fonction du temps au cours du refroidissement de produits fondus qui sont ainsi solidifiés ou de l'effet inverse : chauffage jusqu'à fusion des produits solides.

2° Mesure des tensions de vapeur des produits dont

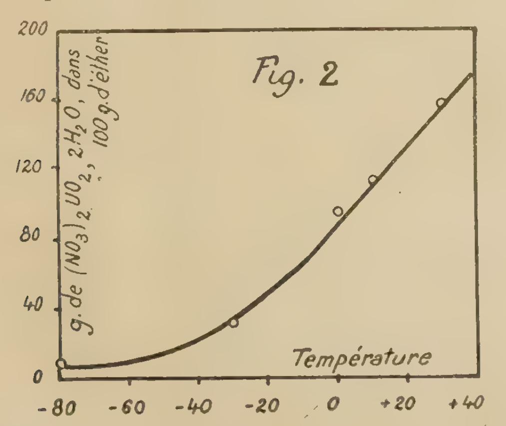
l'éther est progressivement éliminé par l'emploi du vide.

3° Mesure des vitesses d'évaporation de l'éther dans les produits placés dans un courant d'air de débit constant.

I. — Détermination de la richesse d'une solution éthérée de nitrate d'uranyle bihydraté en fonction de sa densité ou, à saturation, en fonction de la température. — A) Pour tracer la première de ces courbes nous avons posé un ballon de 50 cc. dans lequel ont été placé des quantités variables de nitrate d'uranyle bihydraté, en complétant à 50 cc. avec de l'éther anhydre. On a eu ainsi le poids de sel pour chacune des densités, observées (fig. 1).



B) Pour tracer la deuxième de ces courbes on a agité à la température choisie un excès de sel avec l'éther puis on a filtré rapidement et dosé l'urane sur



le filtrat à l'état de U_3O_8 en passant par l'uranate d'ammoniaque. Il ressort de cette courbe qu'à partir de — 30° la solubilité augmente rapidement pour devenir ensuite une fonction sensiblement linéaire de la température tandis qu'à — 80° elle devient extrêmement faible (fig. 2).

II. — Préparation des produits d'addition et leur analyse. — A) *Mode opératoire.* — Il est basé sur le refroidissement d'une solution saturée de nitrate d'uranyle bihydraté dans l'éther anhydre, refroidissement qui conduit à la formation d'un précipité plus ou moins abondant : la solution saturée à la température t choisie puis filtrée pour éliminer un léger insoluble éventuel est refroidie à la température t' soit à la température ordinaire soit par la glace, la glace et sel ou enfin la neige carbonique-acétone. Il en résulte un précipité ; après un séjour de 1/2 heure environ à t' en agitant, ce précipité n'augmente plus il est alors essoré rapidement sur Buchner jusqu'à ce que sous la pression exercée sur les cristaux il n'y ait plus d'égouttage sensible. Ce résultat est du reste très rapidement atteint le produit n'ayant aucune tendance à colmater le Buchner. Le produit est alors mis en vase clos après avoir pris les quantités nécessaires à la détermination de la composition centésimale.

B) Nous avons dosé le plus souvent l'urane et calculé l'éther par différence à 100.

La prise d'essai est dissoute dans l'eau, précipitée à l'ammoniaque ; l'uranate obtenu est calciné à 700° à l'état de U_3O_8. Les résultats sont exprimés en nitrate d'uranyle bihydraté pour la raison indiquée plus loin.

Dans deux dosages nous avons dosé l'éther directement par la perte de poids subie par le produit dans une cloche traversée par un courant d'air sec à la température ordinaire. Il reste un résidu de nitrate d'uranyle hydraté sur lequel les dosages indiquent la présence de deux molécules d'eau qui suivent donc l'urane jusqu'au bout. On a observé une bonne concordance par ces deux méthodes.

Dans toutes ces mesures nous n'avons pas tenu compte de l'éther d'imbibition qui a été compté comme éther d'addition et dosé globalement avec lui mais on peut tenir cette cause d'erreur comme assez faible ; en effet, un essai séparé nous a montré que des cristaux fins essorés au Buchner ne retiennent que quelques centièmes d'eau-mères dans le cas d'une solution aqueuse. De plus on bénéficie ici de la fluidité très grande de l'éther dont la partie non additive s'évapore du reste notablement au cours de l'essorage.

Il ressort clairement du Tableau I que cette légère imprécision ne saurait affecter le nombre rtouvé pour les molécules d'éther liées à l'urane.

Ce tableau résume les températures choisies pour les préparations des produits, leur aspect, les compositions trouvées et les références des courbes de fusion ou de solidification s'y rapportant.

Tableau I

Détermination de la composition centésimale des complexes nitrate d'uranyle bihydraté-éther diéthylique

t	t'	Référence	$(NO_3)_2UO_22H_2O$ %	$(C_2H_5)_2O$ %	N mol. éther	Observations
+ 45°	+ 15°	A	73,1	26,9	2,1	Précipités jaunes abondants courbe de fusion (fig. 3).
		A'	73,1	26,9	2,1	
		B	75,3	24,7	1,9	
+ 15°	0°	C	74,8	25,2	1,9	Précipités jaunes peu abondants courbes de fusion (fig. 4).
		C'	74,8	25,2	1,9	
		D	74,4	25,6	2,0	
		D'	74,4	25,6	2,0	
		E	73,5	26,5	2,1	
		F	75,1	24,9	1,9	
		F'	75,1	24,9	1,9	
		G	74,4	25,6	2,0	
		G'	74,4	25,6	2,0	Par dosage de l'éther.
0°	— 3°	H	58,6	41,4	4,1	Précipité de couleur jaune pâle peu abondant.
		H'	58,6	41,4	4,1	
0°	— 7°	I'	56,1	43,9	4,5	id.
		I	56,1	43,9	4,5	
0°	— 15°	J	59,5	40,5	4,0	Précipités abondants de couleur jaune pâle courbe de fusion (fig. 6).
		K	58,0	42,0	4,2	
		K'	57,9	42,1	4,2	
— 15°	— 30°	L	57,9	42,1	4,2	Précipité peu abondant de couleur jaune pâle, courbe de fusion (fig. 7).
		L'	58,0	42,0	4,2	
— 30°	— 80°	M	56,1	43,9	4,5	Précipité peu abondant de couleur jaune pâle courbe de fusion (fig. 8).
		M'	56,1	43,9	4,5	

Les dosages affectés de la même lettre correspondent au produit d'une même précipitation.

Sauf pour les deux cas signalés on a toujours dosé l'urane à l'état d'uranate d'ammoniaque (pesée à l'état de U_2O_8) l'éther étant obtenu par différence à 100.

L'urane a toujours été exprimée en $(NO_3)_2UO_2$, $2H_2O$ car les deux H_2O ne sont en aucune façon déplacées ou substituées par l'éther ; l'élimination de l'éther laisse un résidu sur lequel on a trouvé :

1er essai : $nH_2O = 2$

2e essai : $nH_2O = 2 \cdot 1$.

Les préparations et les dosages ont été effectués par Mlle H. B. Batifoulier et M. M. Douis, aide-chimistes au Laboratoire Central des Poudres.

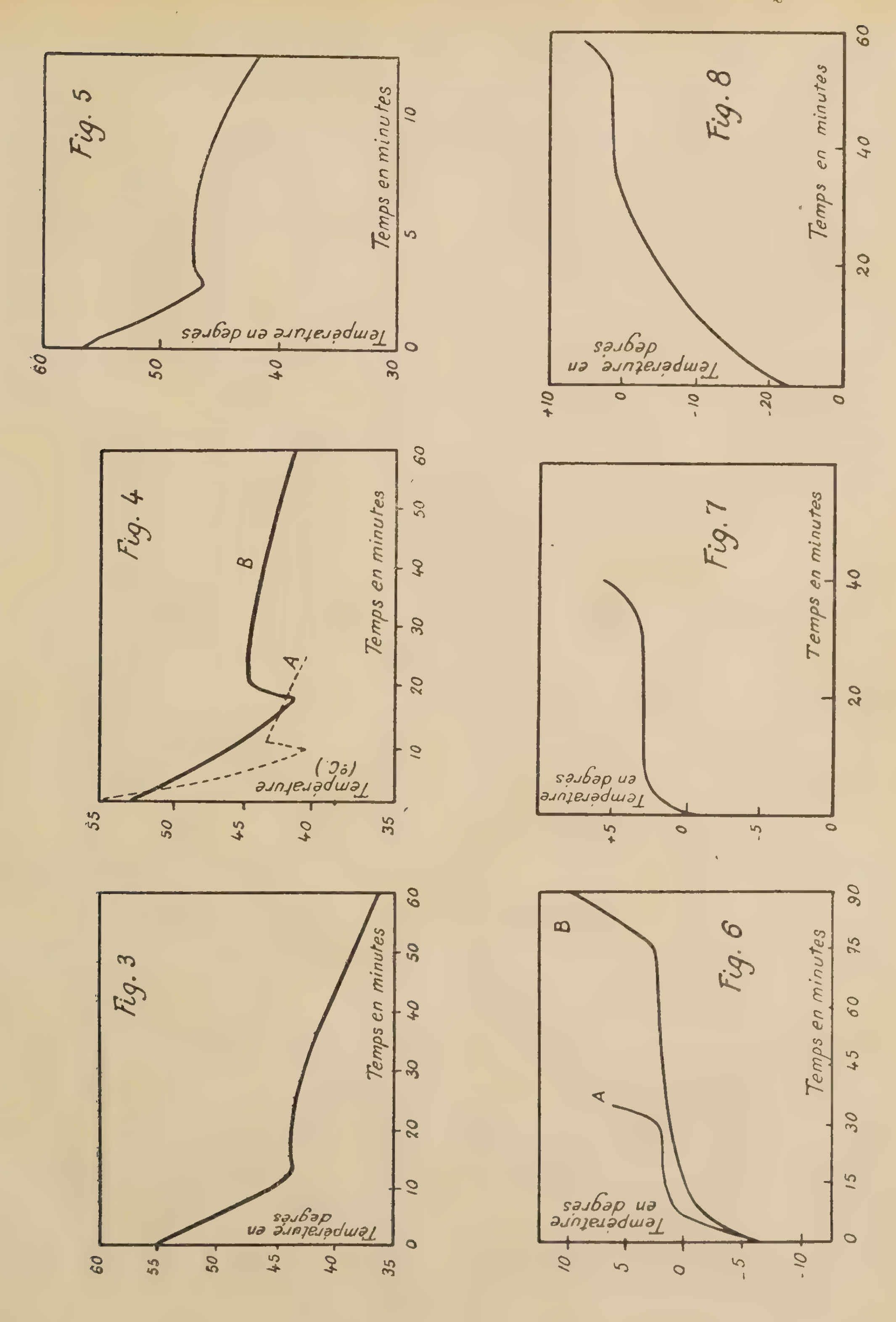
III. — **Courbes de fusion ou de solidification.** — Pour caractériser l'individualité chimique des produits obtenus aux diverses températures nous avons cherché s'ils présentaient un palier de fusion ou de solidification indice d'un corps pur. Nous avons tout d'abord rapidement constaté que tous les produits obtenus par refroidissement aux températures supérieure ou égale à 0° étaient solides à la température ordinaire tandis que ceux obtenus au-dessous de 0° étaient liquides les premiers présentant un P. F. de + 45° environ les seconds de + 2° environ.

Nous avons donc resserré les limites de température de préparation pour tacher de faire apparaître les divers produits pouvant se former, d'où la gamme des températures utilisées et mentionnées au tableau. Pour les produits fondant au-dessus de la température ordinaire nous avons observé de préférence le palier de solidification en calorifugeant la prise d'essai pour avoir un refroidissement lent : on bénéficie d'une légère surfusion d'une brusque remontée de température qui permet de situer exactement la valeur du P. F.

Pour les autres produits on a observé le palier de fusion, on a opéré dans tous les cas sur une cinquantaine de grammes de produit en agitant constamment et en faisant les lectures au dixième de degré toutes les minutes ou toutes les demi-minutes.

On peut donc retenir que l'on a affaire à deux produits distincts un biéthérate fondant vers + 45° et un tétraéthérate fondant vers + 2° (fig. 3 et 4) (fig. 6 7 et 8).

IV. **Mesure des tensions de vapeur.** — Les tensions de vapeur ont été mesurées à l'appareil du

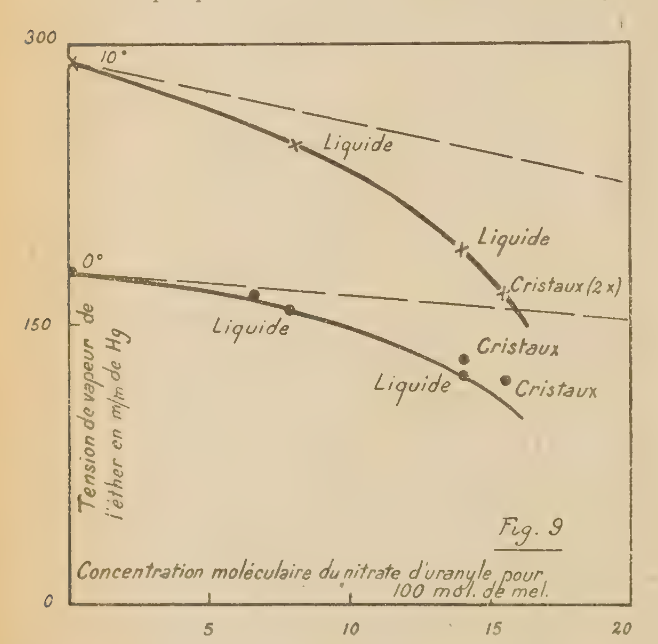

Fig. 3
Température en degrés
Temps en minutes
Fig. 4
Température (t°C.)
Temps en minutes
A
B
Fig. 5
Température en degrés
Temps en minutes
Fig. 6
Température en degrés
Temps en minutes
A
B
Fig. 7
Température en degrés
Temps en minutes
Fig. 8
Température en degrés
Temps en minutes

Laboratoire Central des Industries Chimiques de l'Etat (1).

La courbe (fig. 9) des tensions de vapeur de solutions éthérées de nitrate d'uranyle dihydraté en fonction de la concentration permet de prévoir une association entre le nitrate et l'éther. En effet il a un écart considérable entre la droite théorique déduite des lois de Raoult et la courbe expérimentale.

Nous avons mesuré aux températures de — 20°, 0° et + 10° la tension de vapeur de différents produits obtenus par cristallisation à des températures de — 80° — 15° et 0°.

Les valeurs que nous avons trouvées étaient plus faibles que pour l'éther ; ces résultats n'étaient pas



reproductibles et ne variaient pas beaucoup d'un produit à l'autre en dépit de leur composition très différente.

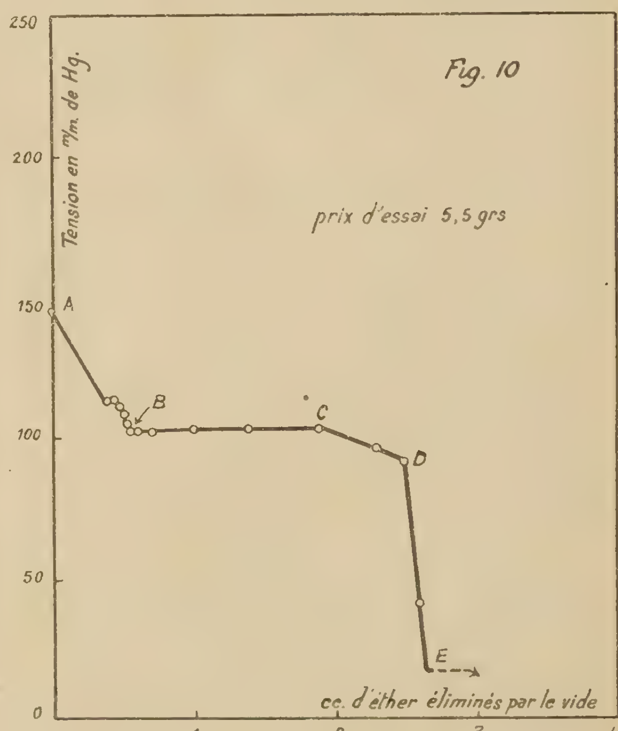
Cette anomalie est due au fait que les cristaux obtenus retiennent un peu d'eau-mères qui imposent leur propre tension de vapeur qui est beaucoup plus élevée que celle des cristaux.

En faisant le vide sur le produit étudié, on évapore l'éther des eaux-mères et l'on arrive assez rapidement à avoir seulement des cristaux qui ont une tension fixe et bien déterminée. L'éther évaporé est condensé à la température de l'air liquide dans un tube gradué.

Nous avons ainsi tracé la courbe 10 qui donne la variation de la tension de vapeur en fonction de la quantité d'éther émis par les cristaux obtenus à — 80°.

Pour faire cette étude l'appareil de mesure des tensions de vapeur a été modifié selon les indications de M. Chedin pour permettre la détermination des quantités d'éther condensé.

La courbe 10 peut s'interpréter de la façon suivante : De A en B il y a départ de l'éther des eaux-



mères imprégnant le produit solide et l'on arrive ainsi à avoir seulement du nitrate n° 1 en cristaux secs.

$$(NO_3)_2UO_2, \quad 2H_2O, \quad 4Et_2O.$$

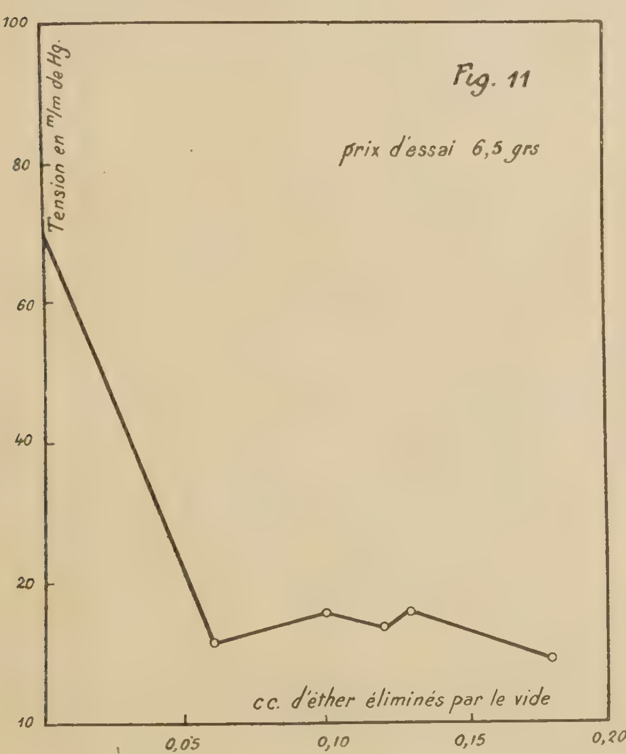
De B en C il y a transformation du nitrate n° 1 en nitrate n° 2 qui contient moins d'éther. Le premier nitrate qui a une tension de vapeur plus forte que le deuxième détermine la tension de vapeur de l'ensemble.

La pression d'éther doit diminuer brusquement quand il ne reste plus de nitrate n° 1 dans l'appareil. Elle doit être remplacée par la pression d'éther du nitrate n° 2. C'est ce qui se produit de D en E.

La portion de courbe CD est une zone de transition dont l'importance varie avec le volume de l'appareil.

(1) *Mémorial des Services chimiques de l'Etat*, 1946, tome 32, page 80.

L'examen de la courbe qui présente un palier très prononcé permet de conclure à l'existence d'un composé défini dont la tension de vapeur est celle du palier c'est-à-dire 102 mm. Hg. La quantité d'éther correspondant à ce palier représente ce qui a été extrait du nitrate n° 1 pour obtenir le nitrate n° 2 ; elle est de deux molécules d'éther pour une de nitrate d'uranyle, ce qui confirme les résultats des analyses des 2 nitrates. Les cristaux résultant de cette détermination de tension qui les a ramenés de 4 à 2 molécules d'éther ont effectivement le palier de solidification à une température de 45° caractéristique du produit préparé directement (fig. 5).



La courbe 11 est celle des tensions de vapeur en fonction de la quantité d'éther émis par le nitrate dihydraté, diéthéré.

Après l'évaporation de l'éther des eaux-mères imprégnant les cristaux, la pression tombe à environ 15 mm. de mercure qui était approximativement la valeur trouvée à la fin de la courbe 10.

Les mesures de tension de vapeur ont été faites sous la direction de M. Chedin, ingénieur en Chef Militaire des Poudres et de M. Vandoni ingénieur Chimiste en Chef ; nous les remercions vivement de nous avoir fait bénéficier de leur expérience (1).

V. — **Vitesse d'évaporation.** — Au début de ces recherches nous avons tenté de suivre la transformation des produits en déterminant la vitesse de départ de l'éther par un courant d'air de débit et de température constants.

La vitesse d'évaporation était calculée en divisant la perte de poids par l'intervalle de temps entre deux pesées (de 5 à 60 minutes selon les produits et la température).

Notre dispositif expérimental avait été construit pour faire les pesées dans le minimum de temps et sans sortir le produit du thermostat.

Les résultats que nous avons obtenus ne sont pas interprétables. L'éther part beaucoup moins facilement dans un courant d'air que par l'action du vide. Ainsi on a une variation continue de la vitesse d'évaporation qui diminue progressivement. Lorsqu'on part du nitrate d'uranyle dihydraté, tétra-éthéré la couche superficielle se transforme en nitrate dihydraté diéthéré qui gêne considérablement l'évaporation des couches profondes et l'on n'observe aucune variation brusque de la vitesse d'évaporation.

Conclusion. — Nos recherches nous ont amené à préparer deux nouveaux corps.

1° Le nitrate d'uranyle di-hydraté diéthéré : $(NO_3)_2\ UO_2,\ 2H_2O,\ 2(C_2H_5)_2O$, température de fusion $+ 45° \pm 1°,5$ tension de vapeur à 0° 16 mm. de mercure.

2° Le nitrate d'uranyle dihydraté, tétra-éthéré $(NO_3)_2\ UO_2,\ 2HO_2,\ 4(C_2H_5)_2O$ température de fusion $+ 2°2 \pm 0°,8$ tension de vapeur à 0° 102 mm. de mercure.

La basse température de fusion de ces deux corps permet d'expliquer selon la loi de Le Chatelier (2), la grande solubilité du nitrate d'uranyle dans l'éther.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Central des Poudres ; nous remercions vivement Mme Joliot-Curie de l'intérêt qu'elle a porté à ces recherches et M. l'Ingénieur en Chef Militaire Fleury, Directeur du Laboratoire Central de nous avoir permis de les mener à bien.

Laboratoire Central des Poudres.

(1) Mesures effectuées par M. R. Viala, aide-chimiste.
(2) *C. R.*, 1894, 118, 638.

MESURES RELATIVES DE L'ÉNERGIE ULTRASONORE DANS L'EAU

Par R. PINOIR, Ingénieur E. P. C. I. (*)

RÉSUMÉ

Aucun des moyens habituels de mesure de l'énergie ultrasonore n'étant réellement satisfaisant, on a employé une méthode qui consiste à utiliser un couple thermo-électrique dont une des soudures est nue et l'autre enrobée dans un corps absorbant pour les U. S. Cette méthode a une faible inertie, aucun effet directif, elle ne modifie pas les ondes stationnaires et est utilisable dans de très petits volumes. Elle a été appliquée à l'étude de la répartition de l'énergie dans le vase du projecteur et dans un tube à essais et à celle de l'influence de la fréquence et de la hauteur d'eau.

Lorsqu'on étudie les actions physiques ou chimiques des ultrasons, il est évidemment important de pouvoir les rapporter à des énergies ultrasonores connues. Différents procédés peuvent être employés pour cette mesure, mais aucun n'est pleinement satisfaisant. Les principaux sont les suivants :

1° La méthode calorimétrique qui consiste à déterminer l'énergie totale fournie à l'eau par l'élévation de température qu'elle produit. Cette méthode ne permet d'obtenir que l'énergie totale.

2° La méthode de mesure de la pression de radiation. Elle est difficile à appliquer à cause des perturbations importantes produites par les courants créés dans l'eau par les ultrasons. D'autre part, elle s'applique difficilement dans le cas d'ondes stationnaires. En outre, l'introduction de la palette de mesure, qui constitue un obstacle plan placé dans le faisceau, perturbe elle-même de façon appréciable le régime des ondes stationnaires. Enfin, l'encombrement du dispositif rend son emploi impossible dans bien des cas.

3° La méthode du quartz piézoélectrique récepteur, qui consiste à mesurer les variations de pression dues aux ultrasons, en déterminant les variations de tension qu'elles produisent entre les faces d'un quartz piézoélectrique immergé. C'est le processus inverse de celui de l'émission. Cette méthode nécessite un appareillage compliqué, d'autant plus que des précautions de blindage sévères doivent être prises pour faire fonctionner un récepteur sensible de tension de haute fréquence au voisinage d'un émetteur puissant. D'autre part, le quartz récepteur risque également de perturber le régime des ondes stationnaires. Enfin, le fait qu'on travaille à la résonance du quartz récepteur risque d'introduire des perturbations dans les mesures quand on veut étudier l'influence de l'accord du quartz émetteur.

4° La méthode du fil chaud qui consiste à déterminer le refroidissement d'un fil chauffé par un courant électrique, ce refroidissement étant fonction de l'amplitude de déplacement du liquide sous l'action des ondes ultrasonores ; il est maximum aux ventres de déplacement des ondes stationnaires et minimum aux nœuds. Cette méthode ne s'applique bien qu'aux ondes stationnaires très régulières. Elle ne donne l'énergie que de façon indirecte et a en outre la propriété de discerner les nœuds et les ventres des vibrations, ce qui est un inconvénient dans beaucoup de cas.

5° La méthode par absorption, due à A. DOGNON et E. et H. BIANCANI (Ultra-sons et Biologie. Gauthier-Villars, 1937), qui consiste à conduire, au moyen d'une baguette de verre, les ultrasons jusqu'à une coupelle où se trouve un corps absorbant dont on mesure l'élévation de température. Cette méthode est d'un emploi difficile, car elle est discontinue et lente. Elle perturbe considérablement le régime des ondes dans le milieu à étudier. En outre, les conditions de refroidissement de la coupelle sont mal définies.

Toutes les méthodes précédentes, sauf la première, ont des propriétés directionnelles marquées, ce qui est un inconvénient sérieux, car le fait important, au point de vue de l'action des ultrasons, est la plupart du temps l'énergie totale ultrasonore en chaque point, indépendamment de la direction de propagation.

Méthode de la sonde thermique. — Pour résoudre ce problème, on a étudié une méthode de mesure de l'énergie relative ultrasonore qui consiste à employer un couple thermoélectrique dont les deux soudures sont immergées dans le liquide (fig. 1), la soudure froide étant nue et la soudure chaude étant enrobée

(*) Communication n° V 1143 des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé.

dans un petit volume d'un corps absorbant. A cause de la faible absorption des ultrasons dans les métaux et de leur bonne conductibilité thermique, la soudure froide se trouve très sensiblement à la température du liquide ambiant. Au contraire, la soudure chaude se trouve portée à une température supérieure, la différence de température étant fonction de la quantité d'énergie absorbée. Le couple est relié à un galvanomètre dont la déviation est, par conséquent, fonction de l'énergie ultrasonore absorbée.

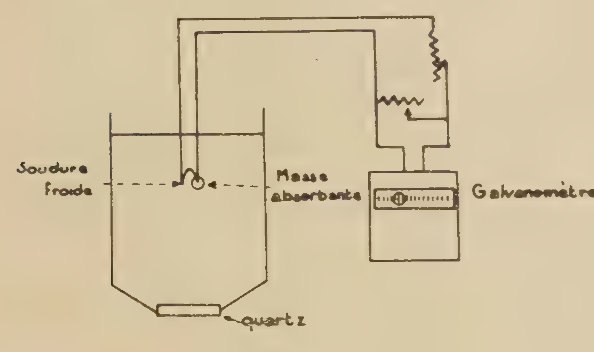


Fig. 1.

Une méthode semblable avait été proposée en 1929 par William T. Richards (*Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 1929, 15, p. 310), mais elle avait été alors rejetée pour manque de stabilité. Aucun autre auteur ne semble l'avoir mentionnée depuis cette époque.

Remarques théoriques. — Le corps absorbant peut être assimilé à une sphère de 2 à 3 millimètres de diamètre. En première approximation, on supposera que l'absorption, dans un volume aussi petit, est assez faible pour qu'il n'y ait pas de gradient d'énergie ultrasonore entre la surface et le centre de la sphère. Dans ce cas, l'énergie absorbée et, par conséquent, la chaleur produite, sont les mêmes dans tout élément de volume. On peut donc écrire que la chaleur produite dans un petit volume V est

$$Q = K E V$$

E, étant l'énergie ultrasonore moyenne par unité de volume au point considéré,

K, étant le coefficient exprimant l'absorption de l'énergie par la matière.

En écrivant, d'autre part, que la quantité de chaleur produite par les ultrasons est égale à la quantité de chaleur perdue par refroidissement, on obtient l'équation

$$t = \frac{K R}{3k}\left(\frac{R}{2} + \frac{k}{k'}\right)E + t_0$$

R, étant le rayon de la sphère

k étant le coefficient de conductibilité thermique du corps absorbant

k', étant le coefficient d'échange de chaleur entre la surface et le liquide.

Il entre dans cette formule deux termes qui appellent des remarques importantes :

1. Le terme K qui exprime le pouvoir absorbant de la matière pour les ultrasons : il est certain que ce coefficient varie avec la température, mais la loi de variation n'est pas connue. Il y a donc intérêt à ce que l'élévation de température soit aussi faible que possible, donc à employer une sphère de petit rayon et un corps assez peu absorbant.

2. Le terme k' dépend de l'agitation de l'eau en contact avec la surface et cette agitation est mal déterminée et dépend de l'énergie ultrasonore. Pour que l'influence de ce terme soit aussi petite que possible, il y a intérêt à ce que R soit grand par rapport à $\frac{k}{k'}$. Cela conduit donc à utiliser une sphère de grand rayon.

Ces deux conditions étant en opposition, il est évidemment nécessaire de choisir un compromis d'après les résultats expérimentaux.

Localisation de la mesure et effet directif. — La masse absorbante a un diamètre d'environ trois millimètres. Le volume est donc très faible et l'on peut considérer que la mesure est ponctuelle. Cependant le dispositif ne permet pas de discriminer les nœuds et les ventres des ondes stationnaires mais donne une valeur moyenne. Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire de déterminer la position de la sonde à une fraction de millimètre près, comme cela serait nécessaire si ses indications dépendaient de sa position par rapport aux ondes stationnaires.

Lorsque la masse absorbante a une forme sensiblement sphérique, l'effet directif est nul. Si on emploie des formes allongées (les fils du couple étant torsadés l'un sur l'autre), on obtient un certain effet directif qui peut être avantageux dans le cas d'ondes stationnaires très régulières, à condition de placer la soudure dans le plan des ondes.

Choix de la matière absorbante. — Le choix de la matière absorbante est évidemment important. Elle doit être assez absorbante ; elle doit pouvoir se mouler sur la soudure ; elle doit être assez rigide pour ne pas risquer de se déformer, mais assez plastique pour ne pas casser sous l'action d'un rayonnement énergique. Elle doit contenir le moins possible de gaz occlus.

Des essais faits avec un manchon de caoutchouc entourant la soudure ont donné des résultats douteux, surtout à cause des gaz occlus. Du caoutchouc moulé aurait sans doute donné de meilleurs résultats. La cire Golaz est trop cassante. La piscéine a donné de bons résultats pour les faibles intensités ultrasonores. C'est une gomme laque (marquée « Ihalda pure »), qui a donné les meilleurs résultats.

Inertie. — L'inertie du dispositif est faible si la période du galvanomètre n'est pas trop longue. La déviation maximum est obtenue en moins de 5 secondes, à quelques pour cent près. Le retour au zéro est un peu plus lent. Le dispositif permet de suivre sans erreurs considérables même des phénomènes évoluant assez rapidement.

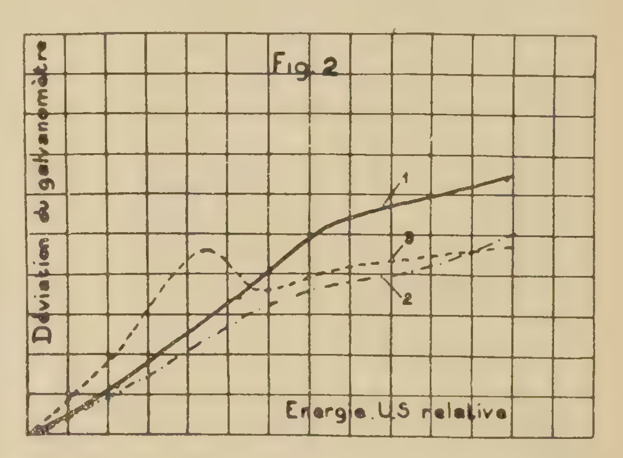
Circuit électrique. — Le couple a été réalisé à l'aide des fils BTE-CTE des Aciéries d'Imphy. Le galvanomètre est un petit appareil portatif dont la sensibilité est de 10^{-8} ampères par division et la résistance intérieure de 100 ω. En utilisant des résistances et des shunts on pouvait faire varier la sensibilité dans le rapport de 1 à 1/30, tout en maintenant l'amortissement constant.

Certaines précautions sont à prendre à cause du voisinage du générateur haute fréquence. Il faut que le circuit soit réalisé en fil torsadé de façon à présenter une mutuelle induction très faible avec le générateur et à éviter ainsi qu'il ne soit parcouru par des courants de haute fréquence intenses qui pourraient griller le cadre du galvanomètre. Il faut aussi que tous les contacts soient très bons pour éviter des effets de redressement du courant induit, qui risquent de fausser les mesures.

Etalonnage. — La sonde thermique n'étant pas un moyen de mesure absolue, les déviations du galvanomètre doivent être étalonnées par comparaison avec un récepteur absolu. Le problème est difficile à résoudre, précisément parce qu'il n'existe pas de dispositif de mesure convenant bien à la détermination de l'énergie ultrasonore dans un système d'ondes stationnaires intenses, comme celui qu'il s'agissait d'étudier.

La meilleure solution consisterait probablement à faire l'étalonnage dans une très grande cuve évitant les ondes stationnaires avec un radiomètre bien étudié.

Faute de mieux, on a employé une méthode thermique analogue à celle de Dognon et Biancani : elle consistait à déterminer la vitesse initiale d'échauffement d'un certain volume d'huile sous l'action du rayonnement ultrasonore. Cette méthode est peu précise et on a dû répéter plusieurs fois les mesures pour obtenir une valeur moyenne. Les résultats sont reproduits sur la figure 2. La courbe 1 correspond à une sonde à la gomme laque de 3 mm. de diamètre (sensibilité du galvanomètre 1/15). La courbe 2 correspond à une sonde à la piscéine de 3 mm. de diamètre (sensibilité 1/30) ; la courbe 3 à une sonde à la piscéine de 15 mm. de diamètre (sensibilité 1/2). Ces diamètres comprennent évidemment la soudure et le revêtement absorbant.



On constate qu'avec un absorbant très mince il existe une déviation maximum pour une énergie moyenne, puis que la déviation décroît quand l'énergie augmente au-dessus de cette valeur, jusqu'à un minimum. Dans ce cas, l'élévation de température est faible (quelques degrés) et cette courbe curieuse doit résulter de l'effet de refroidissement dû à l'agitation du liquide sous l'action des ultrasons (coefficient k' précédent). Ce refroidissement doit augmenter assez brusquement à partir d'une certaine énergie.

Les courbes relatives aux plus grandes épaisseurs d'absorbant présentent seulement un aplatissement qui est probablement dû soit à cet effet de refroidissement, soit à une variation de l'absorption en fonction de la température (l'élévation de température atteignant 15-20°).

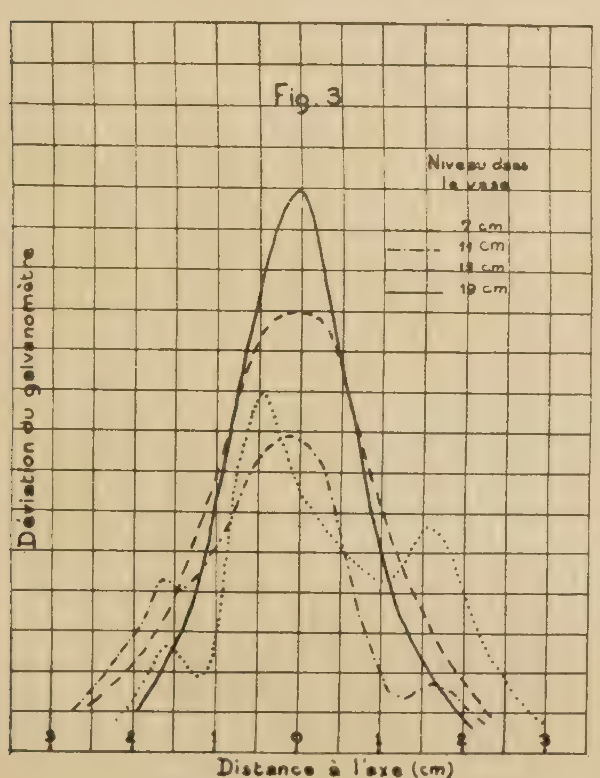
La gomme laque paraît donner les meilleurs résultats. Malgré divers essais, il n'a pas été possible d'obtenir une sonde donnant une sensibilité uniforme jusqu'à l'intensité maximum du projecteur. Pour les fortes puissances entre 0,85 et 1,05 A, la sensibilité est toujours plus faible.

Stabilité. — La stabilité des indications du galvanomètre n'est généralement pas bonne, le spot

oscillant presque constamment et souvent avec une amplitude assez grande. Ce défaut, qui avait fait rejeter le dispositif par W. T. Richards, paraît bien résulter seulement de l'instabilité de l'énergie ultrasonore elle-même, et c'est précisément parce que la sonde est un appareil sensible et à faible inertie qu'elle permet de mettre cette instabilité en évidence. Celle-ci apparaît aussi dans l'étude de la variation de l'énergie en fonction de la fréquence, comme on le verra plus loin. Cette instabilité n'est d'ailleurs pas très surprenante étant donné que la production des ultrasons résulte d'un phénomène de résonance, par conséquent très sensible à de petites variations des facteurs mis en jeu. Dans ce qui suit, on a toujours utilisé les valeurs moyennes des déviations, sans tenir compte des oscillations du spot de part et d'autre.

Une cause d'erreur dont il faut prendre garde est la présence de bulles qui peuvent venir se fixer sur les soudures et modifier l'échauffement. Cette erreur est surtout à craindre au début d'une mesure dans un liquide contenant beaucoup de gaz dissous.

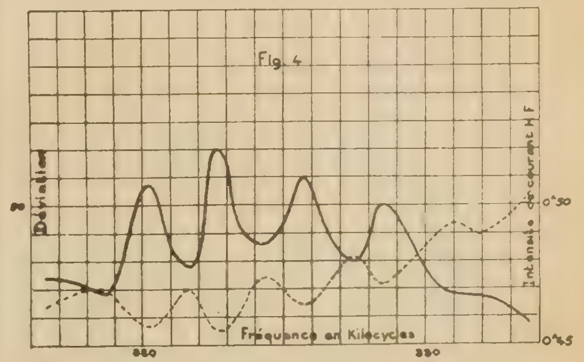
Exploration du faisceau. — On a utilisé la sonde thermique pour l'étude de la répartition de l'énergie ultrasonore dans le faisceau, à la fois en fonction de la position par rapport à l'axe et de la hauteur dans le vase. Pour cela, il suffit de repérer la position du couple dans le vase et de noter les indications correspondantes du galvanomètre.



Les courbes de la figure 3 montrent un exemple des résultats obtenu . On voit que le faisceau est d'autant plus concentré que la section considérée est plus voisine de la surface et qu'en conséquence l'énergie maximum augmente. Lorsqu'on explore une région voisine du quartz, la courbe présente des accidents qui correspondent probablement au fait que le cristal ne vibre pas d'une façon parfaitement uniforme. Ce résultat corrrespond au fait constaté par Dognon et Biancani (2) qui ont observé des faisceaux secondaires. La répartition de l'énergie dans le faisceau se modifie quand on fait varier l'énergie appliquée au quartz.

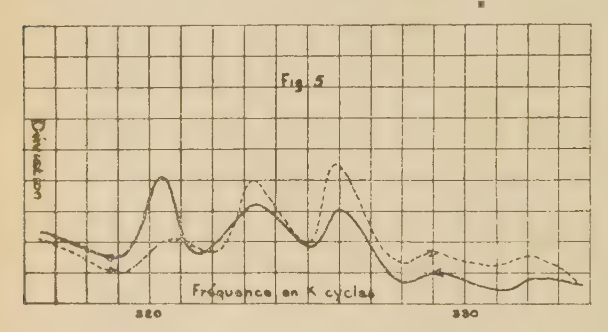
Etude de l'énergie en fonction de la fréquence. — Lorsqu'on fait varier la fréquence du courant d'excitation, on pourrait s'attendre à trouver une courbe de résonance simple correspondant à la fréquence propre du quartz. En fait, surtout lorsqu'on fait l'expérience avec une faible puissance, on obtient des courbes beaucoup plus compliquées comportant une série de maxima et de minima.

La figure 4 donne un exemple d'une courbe d'énergie ultrasonore en fonction de la fréquence relative à une faible valeur de la puissance (I moyen = 0,19).

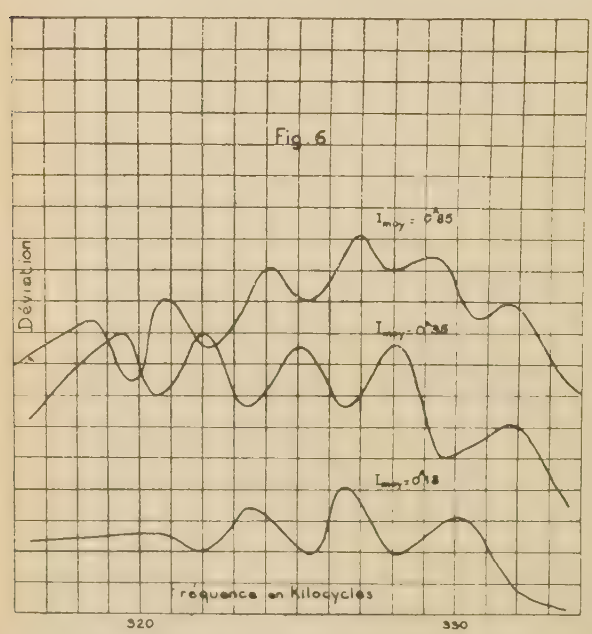


Elle présente quatre maxima extrêmement nets. La position des maxima est bien déterminée. On a d'ailleurs porté, sur le même graphique, la courbe en fonction de la fréquence du courant efficace dans le circuit haute fréquence : elle met en évidence une correspondance très nette entre les maxima d'énergie et les minima de courant. Cependant, le phénomène montre une instabilité assez accusée. Les pointes laté-

rales peuvent apparaître ou non, suivant les conditions opératoires, en particulier suivant qu'on opère par valeurs croissantes ou décroissantes de la fréquence (fig. 5). L'énergie ne s'établit pas instantanément à sa valeur moyenne d'équilibre, mais évolue progressivement quand on change la fréquence.



Ces phénomènes résultent du fait que ce n'est pas seulement la résonance du quartz qui intervient, mais aussi celle de la couche d'eau qui est au-dessus. Lorsque la hauteur d'eau correspond à un nombre entier de demi-longueurs d'onde, le régime des ondes stationnaires est optimum et l'énergie ultra-sonore est maximum. La résistance apparente du quartz est alors maximum et, par conséquent, le courant minimum.



Dans l'expérience précédente, le nombre N d'ondes stationnaires était d'environ 100. La variation de fréquence correspondant à la variation d'une onde stationnaire était donc

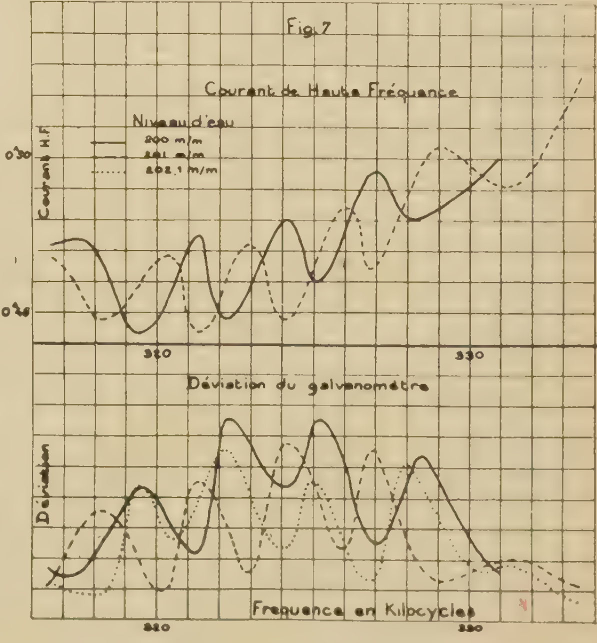
$$\frac{dF}{F} = \frac{dN}{N} = \frac{1}{100}$$

$$dF = 3.200 \text{ périodes.}$$

C'est sensiblement l'écart de fréquence trouvé entre deux maxima.

Lorsque l'énergie fournie au quartz augmente, le régime des ondes stationnaires est moins stable. Ceci est probablement dû, au moins en partie, au soulèvement de la surface de l'eau qui déforme la surface réfléchissante, d'une façon d'ailleurs irrégulière. La variation relative de l'énergie entre les maxima et minima diminue comme le montrent les courbes de la figure 6 qui correspondent à trois réglages différents de la puissance du générateur (valeurs minima de l'intensité efficace I = 0,19, 0,35, 0,85).

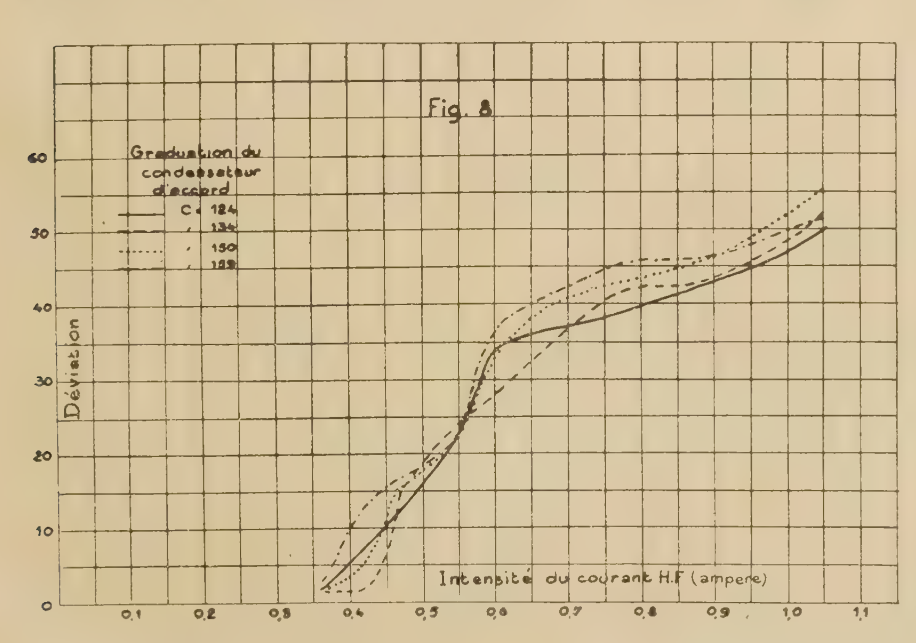
Influence de la hauteur d'eau. — Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, la hauteur d'eau a un rôle important, puisqu'elle détermine en partie la résonance du quartz. Comme c'est le fait qu'il y a ou non un nombre entier de demi-longueurs d'onde qui détermine le phénomène, et que la demi-longueur d'onde, pour une fréquence de 315 kilo-cycles est égale à 2,2 mm, on voit qu'il suffit d'une variation d'une fraction de millimètre pour changer de façon



appréciable l'énergie ultrasonore. Les courbes de la figure 7 permettent de comparer deux courbes de résonance obtenues en faisant varier le niveau d'eau de 1 mm. On voit que les pointes de l'une correspondent aux creux de l'autre. Avec une différence de niveau de 2,1 mm, on retrouve sensiblement la même courbe.

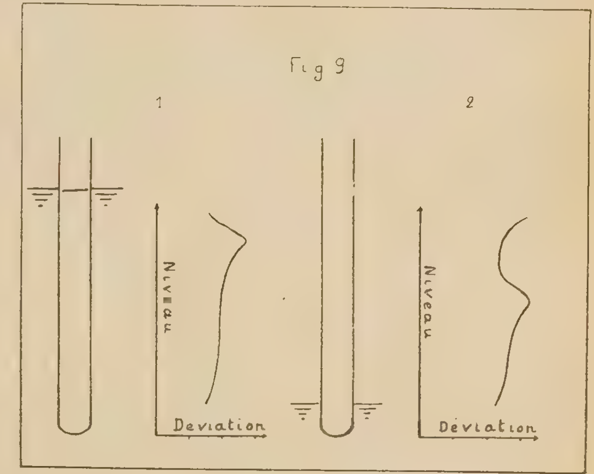
Il est nécessaire de tenir compte de ce fait quand on utilise pour le refroidissement un courant d'eau qui renouvelle constamment l'eau contenue dans le vase : il faut s'arranger pour que le niveau reste parfaitement constant. Le refroidissement à l'aide d'un serpentin immergé est préférable à ce point de vue, mais n'est pas utilisable dans tous les cas.

Influence de l'énergie du projecteur. — Les résultats précédents sur l'influence de la fréquence permettent de prévoir qu'il ne peut pas y avoir une relation simple entre l'énergie ultrasonore et l'énergie dans le circuit du générateur. En effet, on a vu que les courbes de résonance se modifiaient avec l'énergie. Par conséquent, pour un même réglage de la fréquence, on peut rencontrer un minimum pour une valeur de l'énergie et un maximum pour une autre. Evidemment, l'allure générale de la courbe est crois-



sante avec l'énergie du circuit oscillant. Mais il est à peu près imposible de donner une courbe définie, si on tient compte, en plus, de l'instabilité de régime du dispositif. La figure 9 donne quelques courbes obtenues en prenant la valeur moyenne de l'élongation pour chaque réglage de la fréquence.

Les résultats précédents montrent le peu de valeur



de l'indication de la puissance dans le circuit du générateur, comme indication de la puissance ultrasonore, même en valeurs relatives, et par conséquent la nécessité de disposer d'une méthode pratique pour comparer ces puissances.

Mesures dans un tube à essais. — Il est évident que la plupart des essais sur l'action des ultrasons, et en particulier sur leur action chimique, ne peuvent pas se faire dans le vase même du projecteur. On utilise alors un récipient beaucoup plus petit que l'on soumet à l'action du faisceau ultrasonore dans l'eau du vase. Il est alors important de faire les déterminations d'énergie ultrasonore dans le récipient lui-même car l'influence des parois et de la position dans le faisceau peuvent modifier de façon appréciable l'énergie active. Il faut disposer d'un dispositif de mesure de très petit volume et très maniable. La sonde thermique répond très bien à ces nécessités.

Les essais, faits avec un tube immergé dans l'eau du vase, ont montré que la répartition de l'énergie n'est pas uniforme : dans une section horizontale il y a un maximum marqué, situé au centre, si le tube est parfaitement centré dans le faisceau. Lorsqu'on explore des sections successives, l'amplitude du maximum varie : la courbe 1 de la figure 10 montre cette variation en fonction de la hauteur dans le tube. On constate l'existence d'un maximum d'énergie un peu en

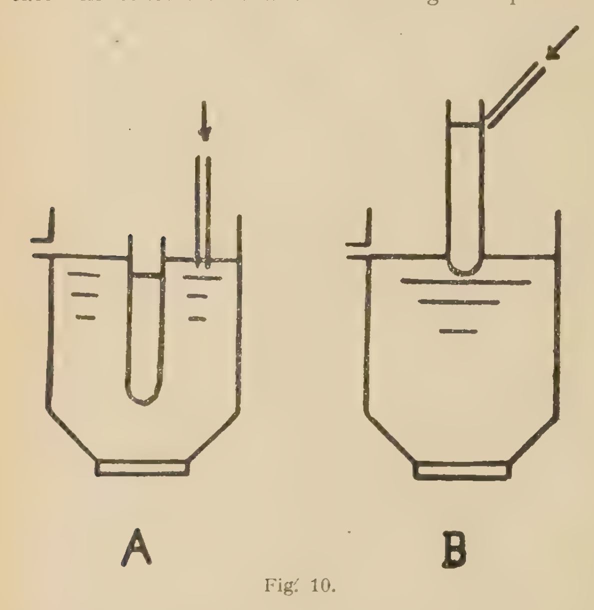


Fig. 10.

dessous de la surface, et d'un minimum dans le fond. Le maximum est supérieur à celui que l'on obtient en faisant directement la mesure dans le vase contenant de l'eau complètement dégazée.

On a fait également des essais dans un tube placé au-dessus du niveau de l'eau, mais dont le fond était plongé de quelques millimètres dans l'eau du vase, à l'endroit où se forme le geyser. Pour éviter l'échauffement, le tube était refroidi par un léger courant d'eau ruisselant sur les parois. Dans ce cas (courbe 2), la répartition de l'énergie est encore moins uniforme que dans le premier, car les maxima sont plus marqués. L'énergie maximum est un peu supérieure à ce qu'elle est dans le tube immergé. Le régime d'ultrasonnage est d'ailleurs très différent dans les deux positions du tube : il est caractérisé par une grande stabilité des ondes stationnaires dans le cas du tube immergé et, au contraire, par une grande turbulence dans le cas du tube émergent. Mais l'expérience actuelle montre que ce n'est pas une différence d'énergie ultrasonore qui les distingue, car cette différence est assez faible. Elle montre aussi que le fait d'utiliser un petit récipient en verre pour l'ultrasonnage ne réduit pas la puissance ultrasonore, mais tend au contraire à élever la valeur du maximum.

Conclusion. — La sonde thermique décrite permet de comparer d'une façon simple les énergies ultrasonores dans l'eau ; son faible encombrement la rend utilisable dans beaucoup de cas où les autres procédés ne le sont pas ; elle est, en outre, particulièrement bien adaptée, contrairement à la plupart des autres méthodes, aux mesures dans les ondes stationnaires ou partiellement stationnaires. Elle n'a aucun effet directif et mesure l'énergie totale qui est précisément celle qui intervient dans beaucoup d'applications. Elle perturbe au minimum le champ d'ondes ultrasonores qu'il s'agit d'explorer. Elle a l'inconvénient de nécessiter un étalonnage difficile à obtenir avec précision. Elle se prête bien aux mesures des ondes de faible et moyenne énergie, mais beaucoup moins bien aux mesures sur les ondes de grande énergie, car la sensibilité est plus faible et certaines perturbations dues à l'influence de l'agitation du liquide sur le refroidissement de l'absorbant sont à craindre.

La sonde thermique a permis de mettre en évidence une série de pointes de résonance dans l'accord de fréquence du générateur, pointes qui sont dues à la résonance de l'épaisseur d'eau qui surmonte le quartz. Elle a également permis la détermination de la répartition de l'énergie ultrasonore dans de petits récipients immergés ou non.

ACTION DES ULTRASONS SUR LES COUCHES SENSIBLES

Par R. PINOIR et J. POURADIER, Ingénieurs E. P. C. I. (*)

RÉSUMÉ

Certains auteurs ayant affirmé que les ultrasons agissaient sur les couches sensibles d'une façon analogue à celle de la lumière, on a repris des expériences et obtenu des résultats différents. On a constaté que l'action photographique était, en fait, due à la luminescence produite dans l'eau par les ultrasons. Cependant, dans le cas où l'action des ultrasons a lieu en présence de révélateur il semble y avoir en outre un phénomène chimique secondaire. Enfin, dans certains cas, on observe non une impression lumineuse, mais une nette désensibilisation de la couche sensible vis-à-vis d'une impression lumineuse ultérieure.

Dans la plupart des publications où sont passées en revue les propriétés des ultrasons, l'action photographique des ondes ultrasonores sur les couches sensibles est longuement décrite. Ces affirmations ont toutes leur source dans les travaux de MARINESCO (1) en collaboration d'abord avec J. J. TRILLAT (2), puis avec Mario REGGIANI (3).

MARINESCO, ayant plongé des plaques sensibles dans un révélateur soumis à une émission ultrasonore, a obtenu une impression photographique formée de zones sombres coupées de lignes claires assez régulières qui correspondaient aux ondes stationnaires. Sur des plaques plongées dans l'eau, avec des poses de plusieurs heures, il a également obtenu après développement des images beaucoup plus floues, sur lesquelles quelques fractions de lignes sont encore discernables. Enfin, il a obtenu les résultats les plus nets en plongeant une plaque photographique, partiellement gonflée dans l'eau au préalable, dans du tétrachlorure de carbone soumis à l'action des ultrasons. Il en a conclu que les ondes ultrasonores impressionnaient la couche sensible comme le ferait la lumière, et proposé une théorie basée sur l'activation des molécules sous l'action des chocs.

Les expériences qui ont été entreprises au laboratoire pour vérifier les expériences de MARINESCO nous ont conduits à des conclusions très différentes.

Tous les essais ont été faits à l'aide d'un projecteur de la Société SCAM, d'une puissance maximum de 2 Kw avec une fréquence de 300 kilocycles et un courant H. F. d'environ 1 ampère.

Influence de la position du tube dans les essais d'action physico-chimique des ultrasons. — Il faut tout d'abord signaler un fait important qui a été observé et qui peut expliquer certains des désaccords entre les résultats obtenus par différents auteurs : c'est l'influence de la position du récipient dans lequel l'essai d'ultrasonnage est effectué.

On a, en effet, utilisé deux dispositions différentes :

1° Le tube à essais est profondément immergé dans l'eau du vase du projecteur, le niveau de l'eau dans le tube étant inférieur au niveau dans le vase. Le tube est bien centré dans le faisceau d'ultrasons. Il est refroidi par l'eau du vase qui est constamment renouvelée.

2° Le tube à essais émerge largement au-dessus du niveau de l'eau du vase, sa base étant seulement immergée d'un centimètre environ. Le tube est alors refroidi par un courant d'eau qui ruisselle sur ses parois et coule dans le vase. L'excès d'eau est éliminé par un système de trop-plein.

La différence entre les deux dispositions paraît consister surtout dans le fait, visible lorsque l'eau contient une suspension assez grosse, que lorsque le tube est immergé le régime stationnaire des ondes est stable et assez régulier, alors que, lorsque le tube

(*) Communication n° V 1142 des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé.

émerge, le régime est beaucoup plus irrégulier et très turbulent. On conçoit que le brassage qui fait alternativement passer les molécules dans les zones de fortes et de faibles pressions, ainsi qu'à la surface où elles sont en contact avec l'atmosphère, puissent influencer les phénomènes chimiques ou physico-chimiques qui se produisent dans le liquide.

Des essais faits au moyen de la sonde thermique, décrits dans une autre note, ont montré que l'énergie ultrasonore était sensiblement la même dans les deux cas.

Un exemple très net de la différence des résultats obtenus dans les deux positions est celui de l'oxydation de l'iodure de potassium en présence d'empois d'amidon. Lorsque le tube est dans la position haute, il apparaît très rapidement une coloration intense qui résulte de la libération de l'iode. Lorsque le tube se trouve dans la position basse, la coloration n'apparaît que très lentement et reste très faible.

L'influence de la position du tube sur les propriétés photographiques des ultrasons est importante.

Phénomènes lumineux produits par les ultrasons. — La production de phénomènes lumineux dans les liquides sous l'influence des ultrasons a été signalée depuis longtemps, en particulier par H. Frenzel et H. Schultès [4] et Chambers [5] et a été récemment étudiée par P. Paounoff [6].

Ces phénomènes lumineux qui se produisent dans l'eau soumise aux ultrasons peuvent être observés visuellement à condition que l'œil soit bien adapté à l'obscurité. Ils sont d'ailleurs mal connus et leur origine n'est pas clairement expliquée. Ils sont liés à la présence des gaz dissous dans l'eau.

Influence du gaz carbonique et de l'acidité. — On a mis en évidence un facteur nouveau qui a une importance considérable sur les phénomènes lumineux ; c'est le gaz carbonique. Celui-ci, en effet, entraîne l'extinction de la luminescence, même à faible concentration. Il suffit de souffler quelques instants, avec la bouche, de l'air dans de l'eau distillée, pour réduire considérablement la luminescence.

Lorsque l'eau contient une petite quantité de carbonate, comme presque toutes les eaux naturelles, il suffit d'acidifier légèrement pour faire disparaître la luminescence. L'extinction se produit aux environs de pH 7.

Cette propriété est très utile. En effet, pour observer la luminescence dans un tube à essais immergé dans l'eau du vase, il est nécessaire d'éteindre la luminescence de cette dernière : on y parvient facilement en faisant tomber lentement, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique qui maintient l'acidité, malgré le courant d'eau de refroidissement.

Influence de la pression. — Lorsqu'on soumet de l'eau naturelle aux ultrasons sous la pression normale, dans le vase même du projecteur, on obseveun maximum de lumière au voisinage de la surface sur une hauteur de 1 à 2 cm. En dessous, la luminescence est plus faible et forme des nuages mobiles qui paraissent monter. Enfin, dans le fond du tube, la luminescence est nulle.

Lorsqu'on soumet le vase à une dépression de 60 cm. de mercure environ, on observe une extinction progressive qui paraît complète. Lorsque, après avoir maintenu la dépression suffisamment longtemps, on fait remonter progressivement la pression, on observe des phénomènes curieux. La luminescence commence d'abord par croître, puis brusquement disparaît. Après un certain temps, on voit tout à coup une lumière assez vive apparaître, juste à la surface de l'eau, puis gagner rapidement le fond du vase. A partir de ce moment, il n'y a plus de lumière à la surface, mais des nuages lumineux qui paraissent flotter dans le fond à partir du quartz.

La théorie de ces phénomènes doit être complexe. Il est vraisemblable qu'ils résultent en partie de la différence de solubilité et de l'antagonisme des gaz dissous dans l'eau. Le fait pratiquement le plus intéressant est que la lumière peut être éteinte par une dépression suffisante.

Influence de la position du tube. — Lorsqu'on observe la luminescence de l'eau contenue dans un tube à essais, on retrouve l'influence de la position du tube :

1° Lorsque le tube est immergé et bien centré dans le faisceau, la luminosité est faible et limitée à une région voisine de la surface.

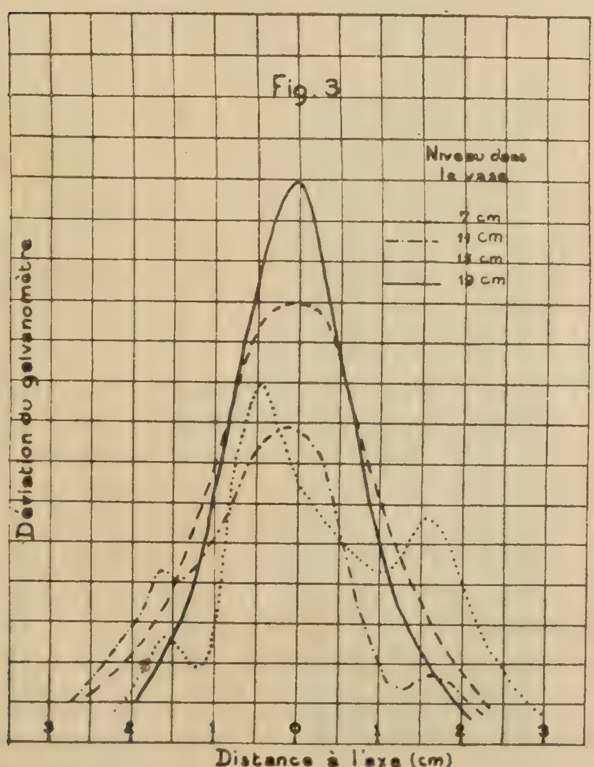
2° Lorsque le tube émerge, la luminosité est plus forte et remplit presque toute la partie émergente du tube, mais toutefois en présentant un aspect non pas uniforme, mais plutôt nuageux.

Action photographique dans l'eau dans un tube émergent. Preuves de l'absence d'action directe des ultrasons sur les couches sensibles. — Le cas le plus simple est celui où un échantillon de film vierge est soumis à l'action des ultrasons dans l'eau, dans un tube à essais placé dans la position haute. Dans ce cas,

oscillant presque constamment et souvent avec une amplitude assez grande. Ce défaut, qui avait fait rejeter le dispositif par W. T. Richards, paraît bien résulter seulement de l'instabilité de l'énergie ultrasonore elle-même, et c'est précisément parce que la sonde est un appareil sensible et à faible inertie qu'elle permet de mettre cette instabilité en évidence. Celle-ci apparaît aussi dans l'étude de la variation de l'énergie en fonction de la fréquence, comme on le verra plus loin. Cette instabilité n'est d'ailleurs pas très surprenante étant donné que la production des ultrasons résulte d'un phénomène de résonance, par conséquent très sensible à de petites variations des facteurs mis en jeu. Dans ce qui suit, on a toujours utilisé les valeurs moyennes des déviations, sans tenir compte des oscillations du spot de part et d'autre.

Une cause d'erreur dont il faut prendre garde est la présence de bulles qui peuvent venir se fixer sur les soudures et modifier l'échauffement. Cette erreur est surtout à craindre au début d'une mesure dans un liquide contenant beaucoup de gaz dissous.

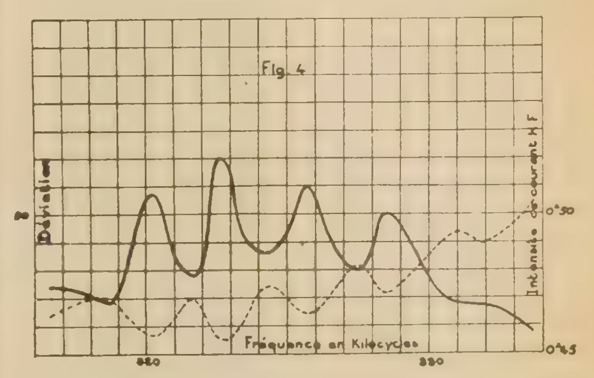
Exploration du faisceau. — On a utilisé la sonde thermique pour l'étude de la répartition de l'énergie ultrasonore dans le faisceau, à la fois en fonction de la position par rapport à l'axe et de la hauteur dans le vase. Pour cela, il suffit de repérer la position du couple dans le vase et de noter les indications correspondantes du galvanomètre.



Les courbes de la figure 3 montrent un exemple des résultats obtenu . On voit que le faisceau est d'autant plus concentré que la section considérée est plus voisine de la surface et qu'en conséquence l'énergie maximum augmente. Lorsqu'on explore une région voisine du quartz, la courbe présente des accidents qui correspondent probablement au fait que le cristal ne vibre pas d'une façon parfaitement uniforme. Ce résultat corrrespond au fait constaté par Dognon et Biancani (2) qui ont observé des faisceaux secondaires. La répartition de l'énergie dans le faisceau se modifie quand on fait varier l'énergie appliquée au quartz.

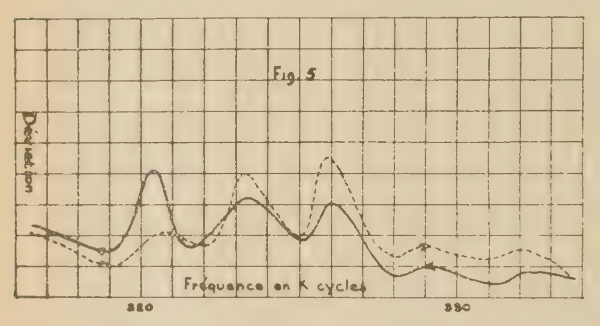
Etude de l'énergie en fonction de la fréquence. — Lorsqu'on fait varier la fréquence du courant d'excitation, on pourrait s'attendre à trouver une courbe de résonance simple correspondant à la fréquence propre du quartz. En fait, surtout lorsqu'on fait l'expérience avec une faible puissance, on obtient des courbes beaucoup plus compliquées comportant une série de maxima et de minima.

La figure 4 donne un exemple d'une courbe d'éner-

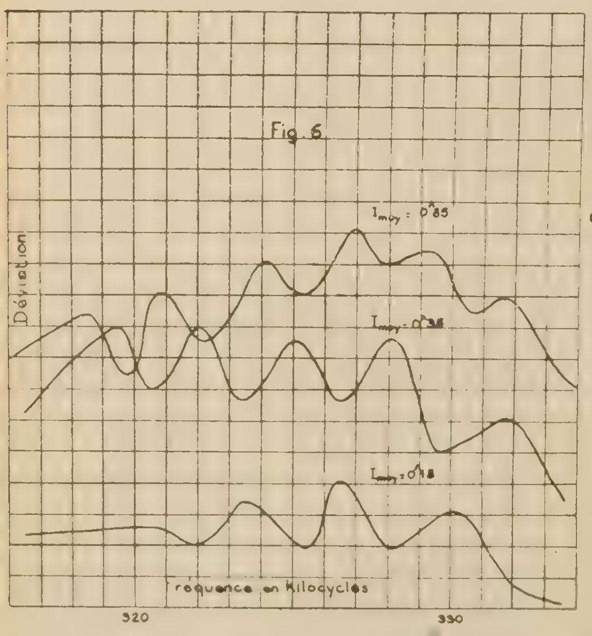


gie ultrasonore en fonction de la fréquence relative à une faible valeur de la puissance (I moyen = 0,19). Elle présente quatre maxima extrêmement nets. La position des maxima est bien déterminée. On a d'ailleurs porté, sur le même graphique, la courbe en fonction de la fréquence du courant efficace dans le circuit haute fréquence : elle met en évidence une correspondance très nette entre les maxima d'énergie et les minima de courant. Cependant, le phénomène montre une instabilité assez accusée. Les pointes laté-

rales peuvent apparaître ou non, suivant les conditions opératoires, en particulier suivant qu'on opère par valeurs croissantes ou décroissantes de la fréquence (fig. 5). L'énergie ne s'établit pas instantanément à sa valeur moyenne d'équilibre, mais évolue progressivement quand on change la fréquence.



Ces phénomènes résultent du fait que ce n'est pas seulement la résonance du quartz qui intervient, mais aussi celle de la couche d'eau qui est au-dessus. Lorsque la hauteur d'eau correspond à un nombre entier de demi-longueurs d'onde, le régime des ondes stationnaires est optimum et l'énergie ultra-sonore est maximum. La résistance apparente du quartz est alors maximum et, par conséquent, le courant minimum.



Dans l'expérience précédente, le nombre N d'ondes stationnaires était d'environ 100. La variation de fréquence correspondant à la variation d'une onde stationnaire était donc

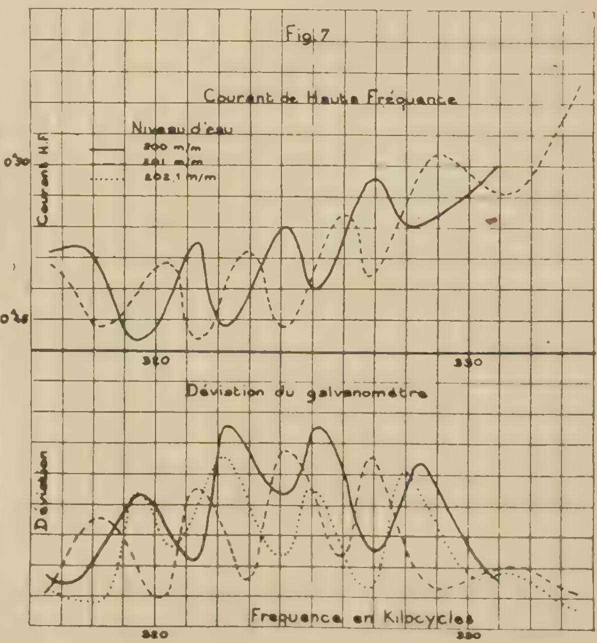
$$\frac{dF}{F} = \frac{dN}{N} = \frac{1}{100}$$

$$dF = 3.200 \text{ périodes.}$$

C'est sensiblement l'écart de fréquence trouvé entre deux maxima.

Lorsque l'énergie fournie au quartz augmente, le régime des ondes stationnaires est moins stable. Ceci est probablement dû, au moins en partie, au soulèvement de la surface de l'eau qui déforme la surface réfléchissante, d'une façon d'ailleurs irrégulière. La variation relative de l'énergie entre les maxima et minima diminue comme le montrent les courbes de la figure 6 qui correspondent à trois réglages différents de la puissance du générateur (valeurs minima de l'intensité efficace I = 0,19, 0,35, 0,85).

Influence de la hauteur d'eau. — Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, la hauteur d'eau a un rôle important, puisqu'elle détermine en partie la résonance du quartz. Comme c'est le fait qu'il y a ou non un nombre entier de demi-longueurs d'onde qui détermine le phénomène, et que la demi-longueur d'onde, pour une fréquence de 315 kilo-cycles est égale à 2,2 mm, on voit qu'il suffit d'une variation d'une fraction de millimètre pour changer de façon

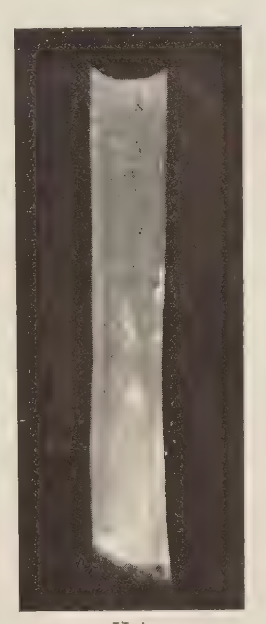




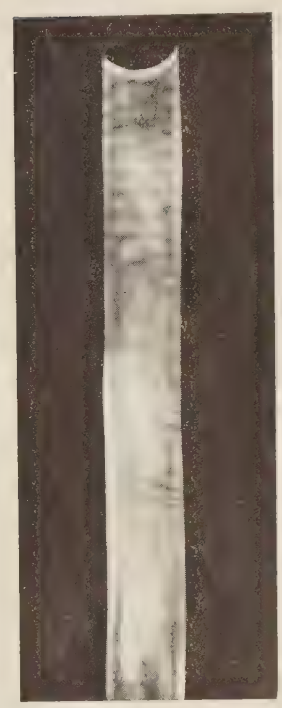
I-A
Impression dans l'eau.
Tube émergent.
Développement ultérieur
D-16.



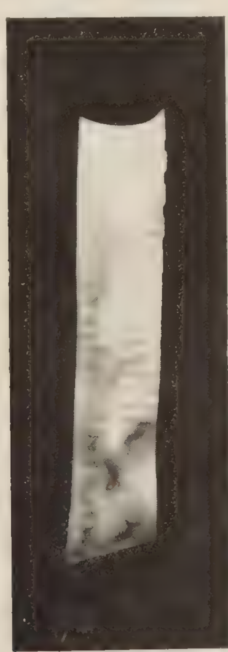
I-B
Désensibilisation.
Action U. S. dans l'eau.
Tube immergé.
Voile uniforme ultérieur.
Développement
D-16, 3 min.



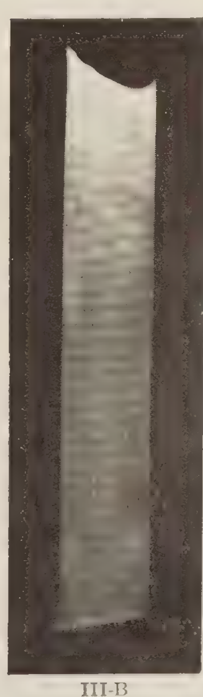
II-A
Voile uniforme préalable.
Développement avec U. S.
Tube immergé,
D-16, 3 min.



II-B
Voile uniforme préalable.
Développement avec U. S.
Tube émergent, D-16, 3 min.



III-A
Impression
dans le révélateur dilué.
D-16. 30 min.
Tube immergé.



III-B
Impression
dans le révélateur
D-16, dilué, 30 min.
Tube émergent.

classiques de Liesegang, provoqués par apposition de nitrate d'argent sur gélatine bichromatée.

1° L'interversion des réactifs (apposition de bichromate de potassium sur gélatine imprégnée de nitrate d'argent) a conduit à observer une double famille d'anneaux principaux : à savoir, en même temps que les anneaux habituels, en saillie sur le gel, d'autres anneaux plus larges, plus jaunâtres et dépourvus de relief. Ces seconds anneaux, répercussion fidèle des premiers, semblent engager une phase précristalline.

2° La substitution, dans cette dernière préparation, du chromate de potassium au bichromate a fourni des anneaux multiples : à savoir, une succession d'anneaux doubles, puis triples, puis quadruples. Seul, en général, le composant interne des anneaux multiples se dresse sur le gel. La lacune des anneaux doubles est telle que sa racine carrée croît linéairement avec le numéro d'ordre à partir de la goutte, loi qui, dans une certaine mesure, évoque celle qui régit la distribution des anneaux de Liesegang proprement dits.

De telles complexités ne sont pas confinées au cas du chromate d'argent. Dès 1928, HEDGES et HENLEY ont signalé des anneaux jumeaux pour l'iodure de plomb précipité dans l'agar. Nous mentionnerons, en outre, quelques résultats concernant la chimie du baryum.

Le *carbonate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de carbonate de sodium, fournit une double famille d'anneaux.

Le *phosphate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de phosphate disodique, fournit des anneaux doubles à composants très similaires, constitués de cristaux accumulés. Lorsque les conditions opératoires s'écartent de l'optimum, le composant extérieur devient d'abord laiteux, puis s'efface, en sorte que la rythmicité n'apparait plus que simple. Plus loin de l'optimum, le composant résiduel, à son tour, perd son aspect cristallin, jusqu'à ce que toute rythmicité cesse enfin d'être perçue.

Le *pyrophosphate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de pyrophosphate de sodium, a été obtenu en minces anneaux doubles, relativement espacés. Chacun des deux composants est constitué d'un chapelet de cristallicules juxtaposés. Entre le premier anneau double et la goutte, une rythmicité fine est encore décelable.

Nous trouvons donc, dans la présente étude, des exemples de rythmicités prépondérantes, accompagnées de rythmicités subsidiaires, satellites ou harmoniques. Du point de vue purement chimique, il est intéressant de constater, dans un même précipité, la coexistence de phases distinctes, correspondant à des étapes de cristallisation. Pour la discrimination de telles phases, l'observation sous deux dimensions emprunte une efficacité particulière lorsque le régime de rythmicité répartit les formations coexistantes en plages séparées, où elles deviennent individuellement accessibles aux examens physiques.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France — 8-3-1948.
Dépôt légal : 1° trimestre 1948.

le tube à essais est nettement lumineux. Après une demi-heure d'exposition et développement normal, on obtient sur l'échantillon un noircissement très net, assez régulier, fort dans le haut du tube et presque nul dans la partie immergée, avec des taches locales assez floues (fig. I-A). Cette impression correspond manifestement à l'action de la lumière de luminescence visible dans l'eau. Lorsqu'on supprime la luminescence en réduisant la pression à 10 ou 15 cm. de mercure, on n'obtient plus aucune marque visible. D'autre part, si on remplace l'eau du tube par une solution suffisamment concentrée d'un colorant qui absorbe la lumière actinique émise par luminescence, on supprime également l'action photographique. La tartrazine, qui est connue pour n'avoir pas d'action sur l'émulsion convient bien dans le cas d'une émulsion positive.

La désensibilisation préalable de la couche sensible par la phénosafranine agit également sur la densité du noircissement obtenu, et cette action est tout à fait analogue à celle qui est obtenue avec la lumière.

Enfin, bien que les comparaisons d'intensité lumineuse soient très difficiles à cause de l'extrême faiblesse de la brillance, il semble que l'émission lumineuse soit plus forte dans un mélange d'eau et de tétrachlorure de carbone que dans l'eau pure. Or, comme il a été signalé précédemment, Marinesco a obtenu les résultats les plus nets en plongeant une émulsion gonflée dans du tétrachlorure de carbone.

L'ensemble de ces essais prouve, d'une façon certaine, que les ultrasons n'ont sur l'émulsion aucune action directe produisant une image latente. La théorie de l'activation par choc, par laquelle Marinesco expliquait cette action n'est donc pas valable. Il est d'ailleurs curieux que cet auteur n'ait pas pensé à l'action de la lumière, puisque Frenzel et Schultes avaient publié des photographies, prises de l'extérieur, de phénomènes lumineux produits par les ultrasons, en 1934, par conséquent avant la parution de ses propres résultats (1935 et 1936).

Action photographique dans l'eau, dans un tube immergé. Désensibilisation. — Lorsqu'on soumet la couche sensible à l'action des ultrasons dans l'eau, dans un tube immergé bien centré sur l'axe du faisceau, il n'y a pas d'impression photographique, car la luminescence est nulle, ou très faible.

Par contre, on observe parfois un phénomène nouveau, qui se traduit par une désensibilisation de l'émulsion pour une impression lumineuse ultérieure. Expérimentalement, on l'observe en traitant pendant une dizaine de minutes, par les ultrasons, une bande de film immergé en partie dans le tube, puis en lavant pendant quelques minutes toute la bande, de façon à gonfler la partie qui se trouvait au-dessus du niveau de l'eau, en exposant uniformément à la lumière et enfin en développant normalement. On obtient une densité uniforme dans la partie qui n'a pas été soumise aux ultrasons et, dans la partie inférieure, des bandes sombres correspondant aux nœuds des ondes ultrasonores séparées par des intervalles clairs (fig. I-B).

Ce phénomène semble très capricieux. Il paraît dépendre de la position du tube dans le faisceau, de l'état d'aération de l'eau au début de l'expérience et probablement de la couche sensible. Dans certains cas, on a obtenu une désensibilisation presque totale, dans beaucoup d'autres cas, le phénomène est faible ou même invisible. Il est probable que cette désensibilisation est liée aux phénomènes chimiques qui se produisent lors de la cavitation. Il ne semble pas qu'elle ait lieu avec de l'eau dégazée par ultrasonnage préalable ou par dépression.

Action des ultrasons pendant le développement. — Comme il est facile à prévoir, les ultrasons agissent sur le développement en créant une agitation considérable aux ventres de déplacement, alors que l'agitation est faible aux nœuds. Il en résulte des différences de densités importantes et la formation de zones foncées et de lignes claires. Suivant que le régime stationnaire est plus ou moins stable, on obtient des figures plus ou moins nettes (fig. II-A et II-B).

Pour éviter l'influence des phénomènes parasites que l'on étudiera ultérieurement, ces expériences doivent être faites avec un révélateur assez énergique et une température suffisamment élevée pour que le développement ait lieu en un temps assez court (2 à 3 minutes).

Si on superpose une agitation mécanique ordinaire à l'action des ultrasons, on obtient un développement uniforme. Dans ce cas, l'action des ultrasons tend à donner un léger accroissement du contraste par rapport à celui qui est obtenu avec l'agitation mécanique seule, mais l'effet est faible. Expérimentalement, l'agitation a été obtenue en donnant aux échantillons de film un mouvement alternatif rapide de translation parallèlement à l'axe du tube. Il est d'ailleurs difficile d'avoir des résultats très précis car, malgré le ruissellement de l'eau sur le tube, il se produit de légères variations de la température du révélateur lorsque le projecteur fonctionne.

Les ultrasons accélèrent l'oxydation du révélateur,

comme le montre l'accroissement beaucoup plus rapide de la coloration due aux produits d'oxydation, sous l'action du rayonnement ultrasonore.

Action des ultrasons sur les couches sensibles en présence du révélateur. — Lorsqu'on soumet une couche sensible à l'action des ultrasons, non plus dans l'eau, mais dans un révélateur plus ou moins dilué, les durées d'exposition étant de l'ordre de 1/2 heure pour une émulsion positive, on obtient des impressions photographiques présentant des densités assez élevées. Avec le tube immergé, les échantillons montrent des lignes parallèles claires, assez régulièrement espacées, correspondant aux nœuds de vibration, séparées par des intervalles foncés. Ces figures sont celles qui ont été obtenues par Marinesco dans des conditions à peu près semblables. Lorsque le tube émerge, les lignes sont moins nettes et les taches plus irrégulières (III-A et III-B).

Il est incontestable que la lumière de fluorescence joue un rôle essentiel dans ce phénomène, comme lorsque l'impression est faite dans l'eau. En effet, les taches les plus sombres correspondent assez bien aux régions qui paraissent visuellement les plus lumineuses. D'autre part, la diminution de la pression et l'addition de tartrazine réduisent considérablement la densité obtenue.

Cependant, le phénomène est certainement complexe, car il se produit nécessairement en même temps des effets de développement analogues à ceux qui ont été décrits précédemment. Ce sont d'ailleurs eux qui sont en grande partie responsables de la formation du réseau de lignes. Il subsiste en outre des anomalies difficilement explicables. D'une part, l'impression dans le révélateur donne des densités nettement supérieures aux densités obtenues avec l'impression dans l'eau suivie d'un développement maximum. D'autre part, les deux méthodes employées pour supprimer, au moins visuellement, la luminescence, c'est-à-dire l'application d'une dépression et la dissolution de tartrazine, font disparaître toute impression dans le cas de l'ultrasonnage dans l'eau, mais ne la supprime pas entièrement dans le cas de l'ultrasonnage dans le révélateur.

Il est possible qu'il y ait une action chimique, résultant probablement de produits intermédiaires d'oxydation du révélateur. On peut rapprocher ce phénomène du voile d'oxydation aérienne qui se produit lorsqu'une couche sensible, imprégnée de révélateur à l'hydroquinone, est exposée à l'air. E. Fuchs (7) a d'ailleurs cherché à expliquer ce voile par une réaction chimiluminescente, mais T.-H. James (8) l'attribue à un radical paroxydé HO_2 agissant chimiquement.

On a cherché à voir s'il existait un parallélisme entre l'impression obtenue par ultrasonnage dans le révélateur et le voile d'oxydation aérienne. D'après James, le voile est maximum lorsque la concentration du sulfite est égale à celle de l'hydroquinone, il est fortement réduit par l'addition de petites quantités de pyrogallol et n'a pas lieu dans l'élon sans hydroquinone. Or, aucune de ces propriétés ne se retrouve dans l'action des ultrasons, en particulier un révélateur à l'élon donne des impressions au moins égales à celles dues à un révélateur à l'hydroquinone. Par conséquent, s'il y a une action chimique, elle est différente de celle qui produit le voile d'oxydation. Celui-ci doit cependant jouer un rôle dans la zone foncée qu'on observe généralement juste en dessous de la surface de l'eau dans les échantillons partiellement immergés.

Conclusion. — L'absence de toute impression photographique dans l'eau additionnée de tartrazine, ou sous pression réduite, montre nettement que, contrairement aux affirmations de Marinesco, il n'y a pas d'action directe des ondes ultrasonores sur les couches sensibles pour donner une image développable.

Les phénomènes de luminescence qui se produisent dans l'eau soumise à l'action des ultrasons, phénomènes connus depuis longtemps et facilement observables à l'œil, expliquent parfaitement les impressions photographiques obtenues après développement.

Par contre, l'action des ultrasons en présence de révélateur est moins claire, car on a alors affaire à un phénomène complexe qui fait intervenir non seulement la luminescence, mais aussi l'action des ultrasons sur le développement et peut-être des actions chimiques. Celles-ci pourraient résulter de l'oxydation du révélateur et présenter une analogie avec le voile d'oxydation aérienne, bien qu'il n'y ait pas de parallélisme entre les effets de ces deux phénomènes.

L'action des ultrasons sur le développement se traduit, lorsque le film est immobile, par la formation de zones foncées et de lignes claires qui correspondent aux ventres et aux nœuds des ondes ultrasonores. Lorsque le film est en outre agité mécaniquement, on obtient un développement uniforme dans lequel les ultrasons tendent à produire une légère augmentation du contraste, comme pourrait le faire une agitation plus énergique, mais l'effet est faible.

Enfin, lors de l'ultrasonnage dans l'eau en tube

immergé, on a pu mettre en évidence une action de désensibilisation par rapport à une exposition ultérieure à la lumière, action très capricieuse qui, dans certains cas, a été considérable et, dans d'autres, faible ou nulle, sans qu'on ait pu en discerner la cause.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Marinesco. — *Actualités Scientifiques et Industrielles* (Hermann), n° 523.
(2) M. Marinesco et J. J. Trillat. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 196, 858 (1933).
(3) M. Reggiani et M. Marinesco. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 196, 858 (1933).
(4) H. Frenzel et H. Schultes. — *Zeitschrift für physikalische Chemie* (août 1944).
(5) Chambers. — *Physical Review* (juin 1936).
(6) P. Paounoff. — *C. R. Ac. Sc.*, (3 juillet 1939), t. 209, p. 33.
(7) E. Fuchs. — *Phot. Ind.*, 22, 27, 56 (1924).
(8) T. H. James. — *Jour. of Chem. Physics*, t. 11, n° 4 (avril 1943).

SUR LE MÉCANISME DE L'OXYDATION SUPERFICIELLE DU FER AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Par M. J. BÉNARD

L'oxydation d'un métal compact dans une atmosphère sèche constitue une réaction dans l'état solide d'un type particulier qui peut être schématisée en général de la façon suivante :

$$A_{solide} + B_{gaz} \rightarrow AB_{solide}.$$

Pour que la réaction progresse, c'est-à-dire pour que le métal s'oxyde en profondeur, il est nécessaire que les éléments de la réaction — métal et oxygène — puissent venir à la rencontre l'un de l'autre malgré l'interposition d'une couche d'oxyde solide.

La théorie classique envisageait ici deux processus possibles. Si l'oxyde est poreux, ce qui se produit lorsque son volume est inférieur à celui du métal disparu, l'oxygène n'éprouve aucune difficulté à se frayer un passage et la vitesse de croissance de la pellicule reste constante au cours de l'oxydation. Au contraire, si l'oxyde est compact, ce qui se produit en principe lorsque son volume est supérieur à celui du métal disparu, la réaction ne peut progresser que si l'un ou l'autre des éléments — métal, oxygène — est susceptible de diffuser dans le réseau cristallin de l'oxyde. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation décroît régulièrement en fonction du temps suivant une loi qui, comme il est facile de le démontrer, doit être parabolique.

Cette théorie avait été établie en se plaçant dans le cas d'un métal qui ne donnerait qu'un seul oxyde. Or, bon nombre de métaux à valences multiples — fer, manganèse, cuivre — donnent naissance simultanément à plusieurs oxydes qui se superposent en couches parallèles. L'étude de l'oxydation globale ne peut, dans ce cas, fournir que des données très incomplètes sur le mécanisme réel de l'oxydation, car les possibilités de diffusion du métal et de l'oxygène à travers les différents oxydes ne sont pas nécessairement les mêmes. Pour combler cette lacune, nous avons cherché à déterminer séparément, dans le cas du fer, la loi de croissance de chaque oxyde. L'examen au microscope métallographique des coupes perpendiculaires à la surface du métal nous a permis de déterminer l'épaisseur de chaque constituant — Fe^2O^3, Fe^3O^4, FeO — et les variations de cette épaisseur en fonction du temps. L'examen, par la diffraction des rayons X aux grands angles, a permis d'autre part d'étudier la structure des différentes couches.

Si l'on examine les pellicules obtenues après une même durée d'oxydation — 5 heures par exemple — à différentes températures et si l'on porte sur un graphique l'épaisseur relative de chacun des oxydes en fonction de la température, on obtient des courbes dont la juxtaposition fait apparaître les changements d'aspect de la pellicule (fig. 1). La particularité la

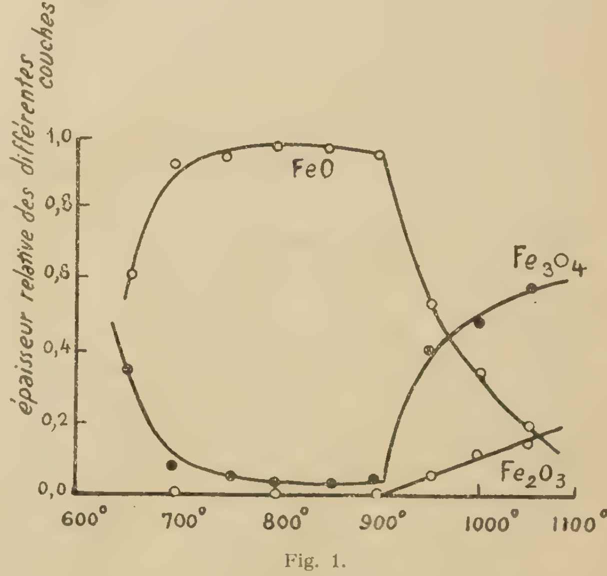


Fig. 1.

plus notable de ce diagramme est l'existence d'une discontinuité à 910°. Au-dessous de cette température l'oxyde FeO prédomine et au-dessus on assiste à un développement rapide des oxydes supérieurs Fe^3O^4 et Fe^2O^3. Ce changement est lié au changement de structure du fer sous-jacent qui passe de la structure cubique centrée (fer α) à la structure cubique à faces centrées (fer γ) à 910°. Il résulte de l'extrême facilité

avec laquelle le fer diffuse à travers la surface de contact Fer α — FeO et de la difficulté qu'il éprouve au contraire à franchir la surface de contact Fer γ — FeO. L'activité de la diffusion du fer à travers la pellicule est en effet favorable à la prédominance de l'oxyde FeO.

L'analyse des courbes de croissance isotherme de chaque oxyde pris séparément n'est pas moins instructive que la précédente (fig. 2). Les courbes de l'oxyde FeO à différentes températures sont d'allure parabolique comme le prévoit effectivement la théorie classique dans le cas d'un oxyde compact (*a*). Les courbes de croissance isotherme des oxydes Fe^3O^4 et Fe^2O^3 sont par contre linéaires (*b* et *c*).

La théorie classique conduirait à conclure, d'après ce que nous avons vu plus haut, qu'il s'agit d'oxydes poreux dont la croissance n'est pas réglée par les lois de la diffusion. Or, l'examen micrographique montre que ces oxydes sont apparemment aussi compacts que l'oxyde FeO.

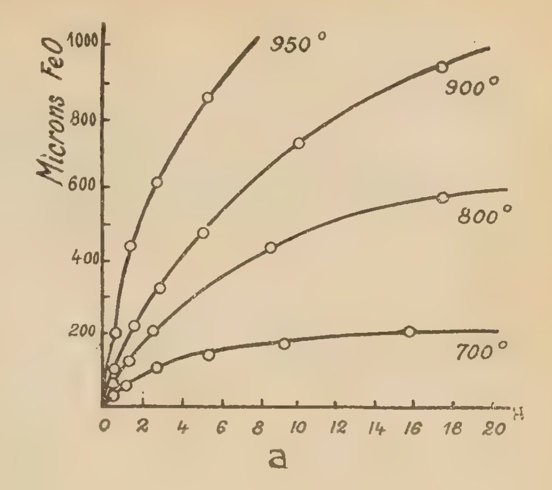
L'interprétation est la suivante : La vitesse de croissance d'une couche d'oxyde dans la pellicule dépend de deux facteurs :

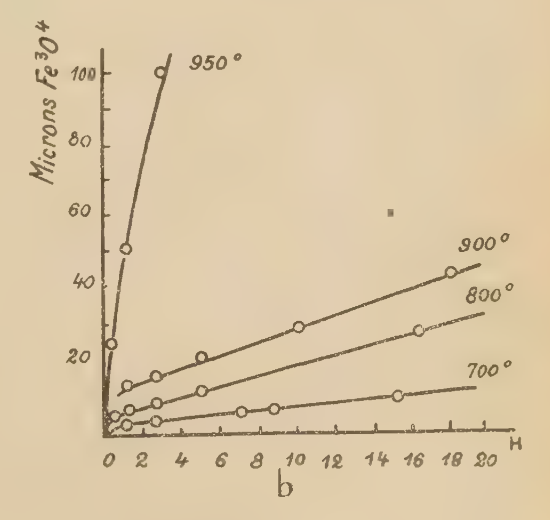
a) la vitesse propre de réaction du fer et de l'oxygène l'un avec l'autre ou avec les oxydes déjà formés à la température de l'expérience.

b) la vitesse d'afflux de ces éléments au voisinage de la surface de réaction envisagée.

Si la vitesse d'afflux est inférieure à la vitesse propre de réaction, tous les ions qui parviennent à la surface de l'oxyde réagissant instantanément et le processus de croissance est réglé par la loi de diffusion ; on a des courbes de vitesse paraboliques comme celles observées avec FeO. Si au contraire la vitesse d'afflux des éléments est supérieure à la vitesse propre de réaction, le développement de l'oxyde est indépendant de la diffusion puisqu'il y a toujours au voisinage de la surface un excès d'ions aptes à réagir. Il est donc possible dans ce cas d'obtenir des courbes de vitesses linéaires, sans que l'oxyde soit poreux comme l'aurait exigé la théorie classique. C'est ce qu'on observe avec les oxydes Fe^3O^4 et Fe^2O^3.

Cette interprétation comporte, dans le cas où la loi de croissance est parabolique, une conséquence qu'il importe de vérifier. Dans les premiers instants de l'oxydation, lorsque la couche d'oxyde est extrêmement mince, l'obstacle que celle-ci oppose à la migration des ions est encore insignifiant et la vitesse de diffusion est vraisemblablement très grande. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la pellicule s'accroît, la vitesse de diffusion se ralentit. Si l'on admet qu'au début la vitesse de diffusion est supérieure à la





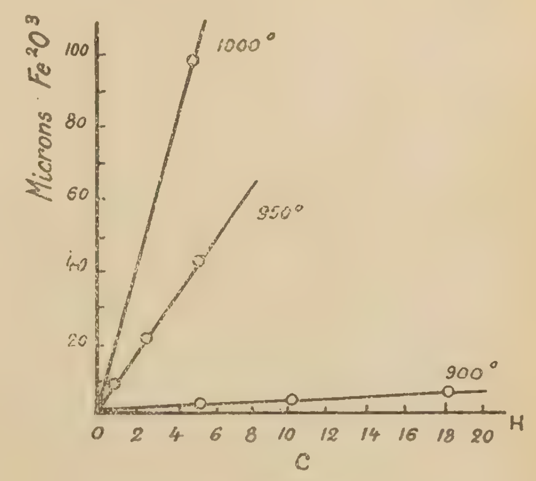


Fig. 2.

vitesse de réaction, il doit arriver un moment où elle lui devient égale, puis inférieure. D'après ce qui a été dit plus haut, c'est seulement à ce stade que la loi parabolique doit être observée. Or, des essais très soignés effectués pour des durées d'oxydation brèves nous ont montré que la loi parabolique ne s'instaurait qu'au bout d'un certain temps, conformément à cette prévision.

***

Les observations qui viennent d'être décrites dans le cas de l'oxydation du fer doivent être étendues à d'autres métaux. L'interprétation que nous en donnons fait ressortir l'importance de la structure du métal et des oxydes, dont il ne semble pas que l'on ait toujours suffisamment tenu compte dans les travaux antérieurs. C'est en particulier de l'aptitude que présentent les oxydes à former avec le métal ou avec l'oxygène des solutions solides d'une certaine étendue, que dépend pour une grande part leur perméabilité à ces éléments, et par conséquent l'activité de la diffusion au cours de l'oxydation.

Travail exposé à la Réunion du Congrès de l'Avancement des Sciences, Nice, 1946.

Laboratoire central des Traitements chimiques.
C. N. R. S. — Vitry-sur-Seine.

UNE MÉTHODE RAPIDE DE PRÉPARATION DES CRISTAUX UNIQUES MÉTALLIQUES

Par Paul LACOMBE (*) et Louis BEAUJARD (**)

RÉSUMÉ

Après avoir précisé les limites d'emploi des méthodes classiques de préparation de monocristaux par écrouissage critique ou par solidification lente, on décrit une nouvelle méthode applicable à l'aluminium extra-pur. Elle consiste à mettre à profit le retard à la solidification, seulement observable pour ce métal très pur, pour obtenir une très grande vitesse de recristallisation. Cette nouvelle méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide, de donner des cristaux de toutes orientations et de compléter la méthode d'écrouissage critique qui donne des résultats très dispersés avec l'Al très pur.

Les méthodes de préparation des cristaux uniques par recristallisation dans l'état solide. — La méthode classique de préparation des gros cristaux métalliques par le processus de recristallisation dans l'état solide d'un métal soumis à une faible déformation mécanique antérieure (méthode d'écrouissage critique de Carpenter et Elam [1]), présente plusieurs difficultés d'application. Nous en rappellerons brièvement le principe pour montrer tout l'intérêt de nouvelles méthodes de préparation.

Si l'on soumet différentes éprouvettes d'un même métal (laminé et recuit au préalable) à des déformations ou écrouissages progressivement croissants par étirage ou traction, un chauffage ultérieur provoque un grossissement exagéré du grain du métal pour une valeur particulière du taux d'écrouissage. Pour des écrouissages inférieurs à cette valeur, la grosseur du grain n'est pas modifiée sensiblement par rapport à celle du métal initial. Pour un écrouissage déterminé dit « critique » on observe une augmentation brutale de la grosseur du grain. Au delà de cette valeur critique, on observe une diminution très progressive de la grosseur du grain au fur et à mesure que la déformation croît (fig. 1). Pour de très faibles écarts de part et d'autre de l'écrouissage critique on n'observera aucun grossissement du grain (point A de la figure 1) ou bien l'on réalisera des éprouvettes comportant quelques cristaux mais non monocristallines (point B, figure 1). Le résultat dépend donc essentiellement de la précision avec laquelle on applique la valeur de l'écrouissage critique au métal.

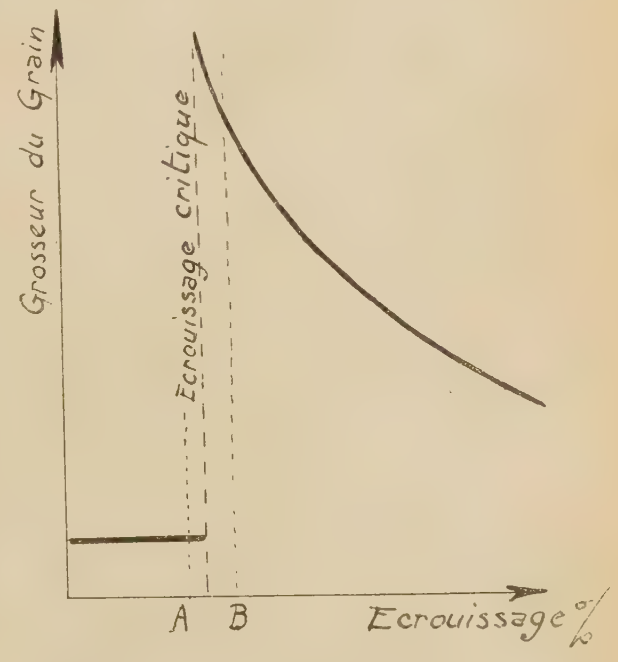


Fig. 1.

D'autres difficultés interviennent au sujet de l'appréciation de l'écrouissage critique et de la longue durée des traitements thermiques de recristallisation.

(*) Maître de Recherches au C. N. R. S. (Laboratoire de Vitry).

(**) Communication présentée au Congrès de l'Association des Sciences, Nice, oct. 1946.

1° La déformation ou l'écrouissage critique à faire subir au métal avant le traitement de recristallisation n'est pas une constante bien définie. Il peut varier avec la proportion des impuretés du métal, et avec la nature des traitements mécaniques et thermiques antérieurs subis par le métal. Pour un même métal, il dépend essentiellement de la grosseur du grain du métal avant écrouissage et surtout de la persistance plus ou moins grande des textures orientées dues au mode de déformation (laminage, filage, etc.), antérieur à l'écrouissage critique. Celui-ci peut cependant être déterminé plus rapidement sur une éprouvette plate de forme trapézoïdale (fig. 2) dont la traction donnera une gamme continue d'écrouissages. Le recuit ultérieur montre alors la brusque discontinuité dans le grossissement du grain correspondant au taux d'écrouissage cherché.

2° *Les traitements thermiques de recristallisation* demandent une durée de chauffage prolongée pour achever la croissance des gros cristaux (90 heures à 880° pour Fe, 72 heures à 600° pour Al). Ces traitements sont plus longs encore si l'on veut obtenir une forte proportion d'éprouvettes rigoureusement monocristallines. Dans ce but, au lieu d'appliquer l'écrouissage critique à une tôle simplement recuite après laminage, conservant ainsi une texture plus ou moins orientée, on lui fait subir un premier écrouissage de 15 % suivi d'un recuit prolongé à 450° (²). Cet écrouissage plus élevé réalise alors une structure finement cristallisée où tous les cristaux ont des orientations statistiquement désordonnées (texture équiaxe). C'est à cette texture équiaxe que l'on applique finalement l'écrouissage critique et le traitement de recristallisation proprement dit. Celui-ci consiste en une montée de température très lente de 450° à 600° à la vitesse de 25° par jour puis maintien final de quelques heures à 640°.

Les méthodes de préparation par solidification. — Toutes ces difficultés et surtout la durée très longue des traitements thermiques nous ont amenés à rechercher une méthode beaucoup plus rapide basée sur la fusion et la solidification du métal suivant un régime thermique bien défini. Différents auteurs (³) (⁴) ont déjà préparé des cristaux uniques métalliques à partir de l'état liquide. Il est utile de rappeler brièvement les facteurs qui interviennent dans la solidification d'un liquide afin de comparer notre méthode à celles des auteurs précédents et en montrer la nouveauté.

On sait depuis Tammann que la solidification d'un liquide est déterminée par deux facteurs principaux, le pouvoir de germination ou nombre de germes cristallins apparaissant au sein du liquide dans l'unité de temps et de volume et la vitesse de cristallisation ou vitesse de croissance des cristaux autour des germes. D'autre part l'expérience montre que suivant certaines conditions de refroidissement il est possible de maintenir un corps à l'état liquide en dessous de sa température réelle de solidification. Cet état de faux équilibre, dit surfusion, augmente à la fois pouvoir de germination et vitesse de cristallisation, du moins quand la surfusion n'est pas trop élevée (cas des métaux). La courbe (fig. 3) montre en particulier que pour de faibles surfusions (définies comme la différence entre

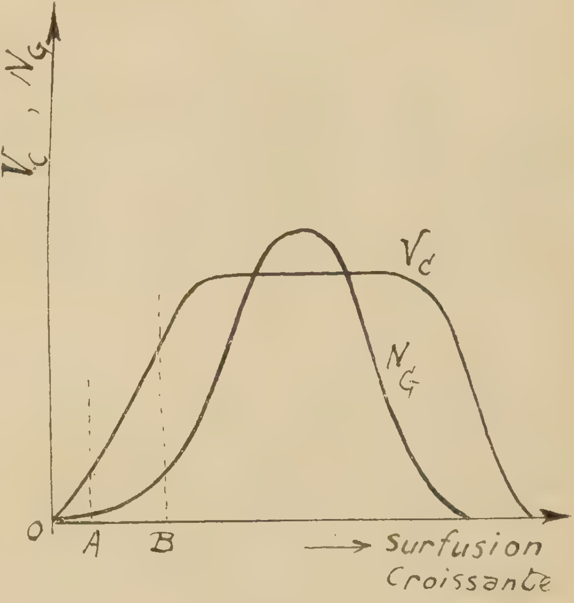


Fig. 3.

la température de fusion vraie et celle où apparaissent les premiers cristaux), la vitesse de cristallisation croît plus rapidement que n'augmente le nombre de germes. Il en résulte que les chances d'obtenir des cristaux uniques sont plus grandes pour le point B que pour le point A. En effet, malgré la faible augmentation du nombre de germes pouvant apparaître dans l'unité de temps et de volume, on peut penser que la vitesse de cristallisation beaucoup plus élevée permettra au métal solidifié d'avoir envahi le volume du liquide avant même que plusieurs germes n'aient pu apparaître.

Le problème revient donc à rechercher les conditions de refroidissement favorables à la surfusion. Jusqu'à présent le phénomène de retard à la solidification n'a été signalé que pour quelques métaux, l'antimoine (⁵), le bismuth (⁶), le plomb, l'étain et le

zinc (7). Nous pensons que ce fait tient à deux causes principales, l'impureté des métaux et l'apparition de germes étrangers au métal par le contact du liquide avec les parois d'un creuset ou d'une sole. Les impuretés d'un métal jouent le rôle de germes analogues aux poussières s'opposant à la surfusion de l'eau. Il en est de même des impuretés solides se trouvant à la surface des parois du creuset servant à la fusion du métal.

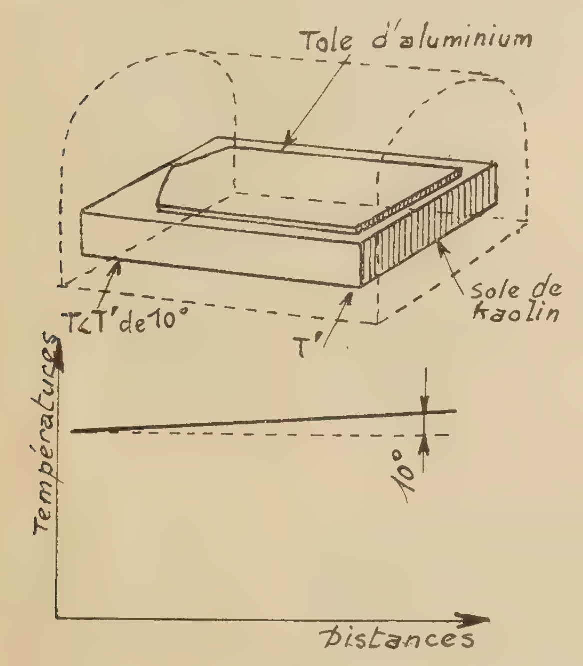


Fig. 4.

Nous avons précisément réussi à solidifier avec surfusion de l'aluminium raffiné à 99,99 % de pureté en prenant des précautions particulières pour éviter la formation de germes étrangers au métal. Nous avons adopté le dispositif suivant :

Une éprouvette plate de forme générale rectangulaire d'aluminium raffiné à 99,99 % de pureté, ayant 150 × 100 mm. de surface et 1 à 3 mm. d'épaisseur est placée sur une sole de kaolin pur parfaitement horizontale dans un four dont la température de sole varie continûment d'une extrémité à l'autre (fig. 4). La variation totale de température ne dépasse pas 10°. On chauffe le four au-dessus du point de fusion du métal (700°). La fusion terminée, on laisse refroidir assez rapidement de telle sorte que la température passe de 700° à 600° en 15 minutes. Dans ces conditions, il se forme toujours de gros cristaux d'aluminium. Une fois sur trois environ, les éprouvettes sont même monocristallines (fig. 5) avec un faciès dendritique très fortement accusé.

Il faut remarquer que la méthode a pu être appliquée à l'aluminium grâce à la présence de la couche d'oxyde qui s'oppose à la coulée du métal et aussi à la grande tension superficielle de l'aluminium fondu.

Le faciès dendritique très accusé qu'on observe sur toute la surface des cristaux suggère le mécanisme de leur formation. En effet, chaque cristal est constitué d'un squelette dendritique qui semble s'être propagé très rapidement dans tout le volume du métal liquide. Cette croissance brutale des dendrites n'est possible qu'en admettant une forte surfusion du liquide. Nous avons pu mesurer directement cette surfusion en déterminant la courbe de refroidissement à l'aide d'un couple Pt, Pt-Rh en contact avec la surface supérieure du lingot. La force électromotrice du couple était mesurée avec grande précision à l'aide d'un montage potentiométrique qui permettait d'apprécier des variations de température de 0°,02. Nous avons observé ainsi sur les courbes de refroidissement température-temps une surfusion maximum de 5°,4.

Le gradient très faible de température le long de l'éprouvette (10°) n'a pour but que de créer un seul germe à l'extrémité la plus froide du métal afin d'augmenter les chances de formation d'une seule dendrite et donc d'un cristal unique. Dès que ce germe apparaît, il jette rapidement en avant dans toute la masse liquide son squelette dendritique avec une vitesse de cristallisation d'autant plus élevée que la surfusion est plus importante.

Comparaison entre les différentes méthodes de solidification. — Cette méthode de préparation de cristaux uniques se distingue essentiellement des méthodes de solidification lente déjà signalées plus haut (4), par extraction du métal à une vitesse très faible et uniforme à partir de la surface d'un bain liquide (Czochralski (5)) ou d'un four à température constante (Bridgman (6)) (fig. 6). Dans ce cas la solidification a lieu de proche en proche sans qu'il puisse exister de surfusion appréciable. Il en résulte d'après les courbes de la figure 3 que si le nombre de germes à craindre est faible, par contre la vitesse de cristallisation est très petite. On est donc amené à adopter des vitesses de déplacement très lentes pouvant varier de quelques millimètres/heure à plusieurs centimètres/heure suivant le volume de métal à solidifier. Dans la méthode de surfusion au contraire, on recherche une vitesse de refroidissement assez rapide pour réaliser l'état de faux équilibre qu'est le retard à la solidification.

Une autre différence essentielle, en particulier avec la méthode de BRIDGMAN, est la nature des orienta-

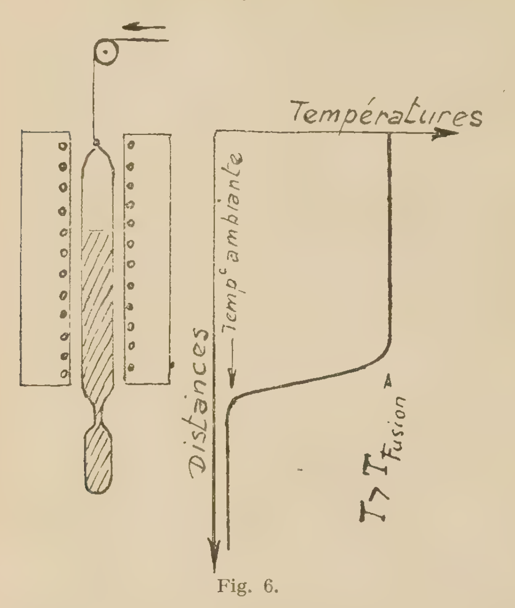


Fig. 6.

tions cristallines des cristaux obtenus. Dans le cas de la méthode de BRIDGMAN, les monocristaux ne sont

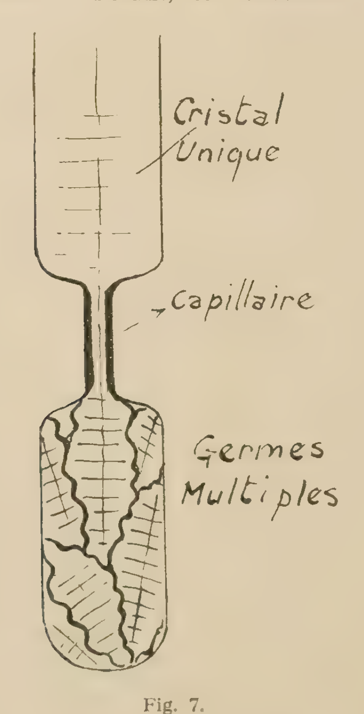


Fig. 7.

obtenus qu'en sélectionnant par un filtre une orientation bien déterminée. En effet, l'extrémité du tube laboratoire où s'effectue la croissance des cristaux uniques est réunie à une chambre inférieure plus courte par l'intermédiaire d'un mince capillaire. La solidification commence par cette chambre inférieure en donnant une multitude de petits cristaux comportant toutes les orientations. Le premier d'entre eux parvenant à l'entrée du capillaire coupe net la croissance des autres cristaux, traverse le capillaire et constitue à sa sortie le germe du monocristal (fig. 7). On constate que ce germe possède toujours la même orientation correspondant à une vitesse de cristallisation maximum.

Au contraire, dans la méthode de surfusion on peut

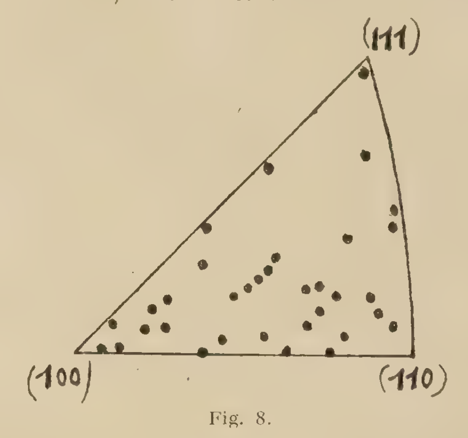


Fig. 8.

comme dans la méthode de BRIDGMANN augmenter les chances d'obtenir des éprouvettes monocristallines en créant artificiellement une amorce à la naissance d'un seul germe par un rétrécissement convenable de l'extrémité la plus froide de l'éprouvette. Mais ce germe unique possède alors une orientation initiale quelconque, de telle sorte que les cristaux ainsi préparés possèdent toutes les orientations possibles. La figure 8 représente en effet la projection stéréographique des orientations de 34 cristaux de surfusion déterminées par la méthode des diagrammes de Laue par réflexion. On n'observe pas d'orientation privilégiée. La méthode est donc d'un intérêt plus général.

Enfin le rôle joué par les impuretés du métal dans les différentes méthodes montre bien la différence du mécanisme de formation des cristaux. Dans le cas de la méthode de BRIDGMANN, les mêmes conditions expérimentales de déplacement du gradient permettent de réaliser des cristaux de dimensions comparables, quelle que soit la pureté du métal (jusqu'à 99,5 %) (*). En effet, la solidification du

(*) Pour ces essais, nous avons adopté une variante de la

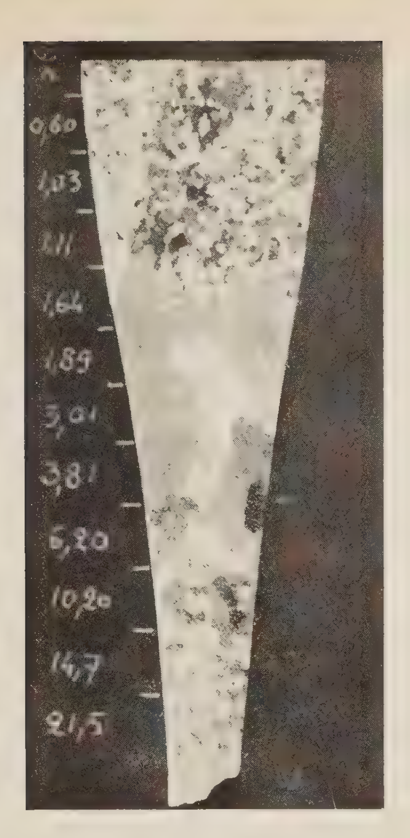
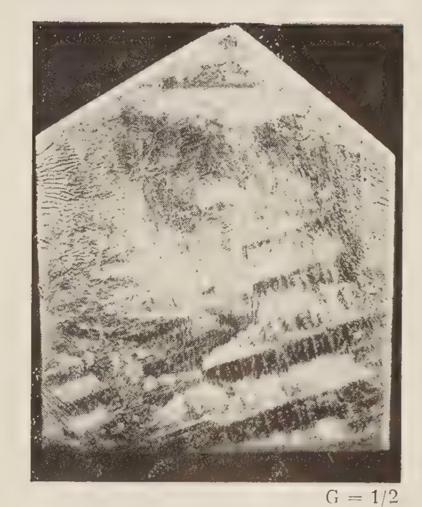
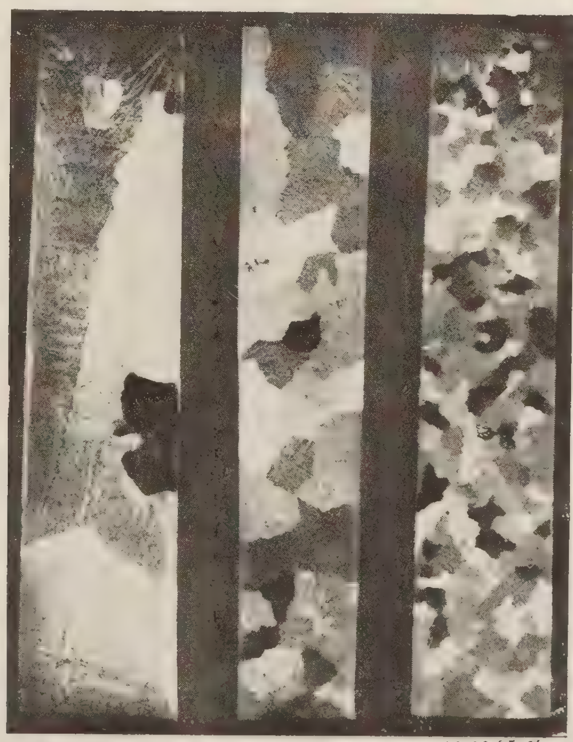


Fig. 2.



G = 1/2

Fig. 5.



Al 99,9 % Al 99,96 % Al 99,95 %

Fig. 9.

métal se produisant de proche en proche avec une très faible vitesse se trouve peu contrariée par la présence des impuretés. Au contraire dans notre méthode, les impuretés sont saisies « *in situ* » par la croissance brutale des dendrites et s'opposent même à leur extension à tout le volume de l'échantillon, en déterminant autant de germes défavorables à l'établissement d'une surfusion importante. Ainsi, la grandeur moyenne des dendrites apparaissant dans le métal est déterminée par la teneur en impuretés : elle diminue très rapidement au fur et à mesure que la teneur en impuretés croît. Cette action des impuretés est très nette puisque nous avons pu observer une grosseur de grain très différente pour deux aluminiums dont la teneur en impuretés ne différait pas de plus de 0,1 % (Al à 99,5 % et Al à 99,6 %) (fig. 9).

Conclusion. — A l'aide d'un dispositif expérimental réalisant une surface de contact minimum entre le métal et la paroi chauffante et d'une solidification rapide, on a pu observer des retards sensibles à la solidification de l'aluminium de grande pureté 99,99 %. Cette surfusion permet alors, en adoptant un régime thermique de refroidissement approprié, d'obtenir de gros cristaux d'aluminium extra-pur. Cette méthode constitue pour ce métal un complément indispensable à la méthode d'écrouissage critique. En effet, si celle-ci donne des résultats très reproductibles pour l'aluminium impur (99,5 à 99,7 %), elle donne au contraire des résultats très dispersés pour l'aluminium de grande pureté (99,99%). En particulier, il est très difficile d'obtenir au cours d'une même opération plusieurs éprouvettes rigoureusement monocristallines. Sans doute faut-il en chercher la raison dans la difficulté qu'éprouve l'aluminium extra-pur à s'écrouir puisqu'il subit une restauration du réseau cristallin et même une recristallisation dès la température ordinaire, d'autant plus rapide que le métal est plus pur.

Laboratoire du Professeur Chaudron,
à Vitry (C. N. R. S.).

méthode de Bridgman. Une tôle d'aluminium disposée sur une sole bien horizontale comme dans le cas de la méthode de surfusion est fondue entièrement puis solidifiée de proche en proche par déplacement d'un four à 700° à la vitesse de 15 cms/heure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Carpenter et Elam. — *Proc. Roy. Soc.*, A 100 (1921), p. 329.
(2) V. Stott. — *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), p. 998.
(3) Czochralski. — *Z. Physik chem.*, **92** (1917), p. 219.
(4) P. W. Bridgman. — *Proc. Amer. Acad. Sci.*, **60** (1924), p. 305.
(5) Huttner et Tamman. — *Z. Anorg. chem.*, **44**, (1905), p. 131.
(6) Kurnakow. — *Z. Anorg. Chem.*, **42** (1904), p. 184.
(7) A. Lange. — *Z. Metallkunde*, 23 (1931), p. 165.

COMPTE RENDU DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 22 janvier 1947

R. Pinoir. — I. **Emploi d'une sonde thermique pour les mesures relatives d'énergie ultrasonore dans les liquides.**

Les méthodes de mesure de l'énergie ultrasonore dans les liquides sont multiples : mesures calorimétriques, fil chaud, quartz piézoélectrique récepteur, pression de radiation, mais aucune n'est vraiment satisfaisante.

On a étudié une méthode basée sur l'emploi d'un couple thermoélectrique, dont une des soudures est nue, tandis que l'autre est enrobée dans un corps absorbant qui s'échauffe sous l'action de l'énergie ultrasonore. Après divers essais, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une gomme laque.

Le dispositif est sensible, il présente peu d'inertie, n'a pas d'effet directif et est indépendant de la position du couple par rapport aux ondes stationnaires ; enfin, il perturbe au minimum le régime de ces ondes.

On a utilisé l'appareil pour diverses mesures :

— exploration de l'énergie aux différents points du faisceau, en fonction de la hauteur au-dessus du quartz et de la position par rapport à l'axe ;

— étude de l'influence de la fréquence du générateur, qui donne lieu à une série de minima et de maxima ;

— étude de l'influence de la hauteur d'eau au-dessus du quartz ;

— mesure de l'énergie dans un tube à essai, soit immergé dans l'eau du vase, soit presque complètement émergent.

La méthode, par sa sensibilité et sa faible inertie, met nettement en évidence le manque de stabilité de l'émission d'énergie ultrasonore par le générateur employé.

R. Pinoir et J. Pouradier. — II. **Action photographique des ultrasons.**

Marinesco a constaté que les ultrasons avaient une action photographique sur les couches sensibles et en a proposé une explication basée sur sa théorie de l'activation par choc et suivant laquelle les ultrasons agiraient directement sur le bromure d'argent de la même façon que la lumière.

On a repris ces expériences et abouti à des conclusions différentes.

On doit d'abord rappeler les phénomènes de luminescence qui se produisent dans l'eau et d'autres liquides, sous l'action des ultrasons.

Il faut aussi signaler au préalable qu'on a constaté dans plusieurs cas que, pour certains phénomènes, l'action des ultrasons dépend de la position du tube à essai dans lequel on opère par rapport au niveau de l'eau du projecteur, les résultats pouvant être différents suivant que le tube est presque complètement immergé ou, au contraire, presque complètement émergent.

La couche sensible étant soumise aux ultrasons, dans l'eau, en tube émergent, on obtient une impression photographique développable qui peut être entièrement expliquée par la lumière de luminescence émise dans l'eau.

En tube immergé dans l'eau, on obtient généralement non pas une impression, mais au contraire une désensibilisation souvent considérable, par rapport à une exposition ultérieure à la lumière.

Si on fait agir les ultrasons en présence de révélateur après exposition à la lumière, on obtient un accroissement de la vitesse de développement résultant de l'agitation intense du liquide. Si le film est maintenu immobile dans le faisceau, cette action est localisée et donne des zones qui correspondent aux ondes stationnaires. Si le film est constamment déplacé pendant le traitement, on obtient une action uniforme, mais assez peu marquée.

Enfin, si on fait agir les ultrasons dans le révélateur sur une couche sensible non préalablement impressionnée à la lumière, on obtient des taches argentiques qui s'expliquent en grande partie par la lumière de luminescence, mais qui semblent aussi résulter en partie d'une action chimique.

Séance du 19 mars 1947

Pierre Girard et Paul Abadie. — **Les viscosités d'un liquide.**

Les théories qui font intervenir un frottement de rotation admettent que, lorsqu'une particule matérielle oscille dans un milieu liquide, la résistance (η) qu'oppose ce milieu à ces oscillations est représentée par sa viscosité telle que nous savons la mesurer. L'étude expérimentale du temps de relaxation de molécules polaires oscillant dans un champ alternatif nous a montré que la réalité est beaucoup plus complexe. La résistance (η) que le liquide oppose aux oscillations de la molécule ne se confond avec la viscosité mesurable du liquide (viscosité macroscopique) que si le volume de la molécule (supposée sphérique) est suffisamment grand. Pour de plus petites molécules, la viscosité (η) qui intervient dans l'expression du temps de relaxation peut être entièrement différente de la viscosité mesurable (viscosité microscopique). Dans le cas de solutions, la loi de variation de cette viscosité microscopique en fonction de la concentration moléculaire est sans aucun rapport avec la loi de variation de la viscosité macroscopique en fonction de cette même concentration. Les mécanismes physiques de ces deux viscosités sont différents — l'une fait intervenir le frottement de deux surfaces, l'autre des interactions moléculaires. Il semble que ce soit les conditions d'application de la loi de Stokes qui tracent la limite de séparation des deux viscosités microscopique et macroscopique. Dans un liquide pur, lorsque la molécule est allongée (ellipsoïde de révolution), il intervient autant de viscosités microscopiques que de sortes d'oscillation dans le champ alternatif (oscillations autour du grand axe et oscillations du grand axe lui-même).

Ainsi, toutes conditions extérieures étant fixées, un liquide peut présenter selon l'échelle de l'observation plusieurs viscosités de rotation, la viscosité perdant dans ces conditions la signification d'une propriété intrinsèque caractéristique d'un liquide.

Séance du 12 juin 1947

M[lle] Suzanne Veil. — **Sur quelques rythmicités complexes de précipitation.**

La périodicité de précipitation du *chromate d'argent* se révèle éventuellement plus complexe que ne le suggèrent les anneaux

classiques de Liesegang, provoqués par apposition de nitrate d'argent sur gélatine bichromatée.

1° L'interversion des réactifs (apposition de bichromate de potassium sur gélatine imprégnée de nitrate d'argent) a conduit à observer une double famille d'anneaux principaux : à savoir, en même temps que les anneaux habituels, en saillie sur le gel, d'autres anneaux plus larges, plus jaunâtres et dépourvus de relief. Ces seconds anneaux, répercussion fidèle des premiers, semblent engager une phase précristalline.

2° La substitution, dans cette dernière préparation, du chromate de potassium au bichromate a fourni des anneaux multiples : à savoir, une succession d'anneaux doubles, puis triples, puis quadruples. Seul, en général, le composant interne des anneaux multiples se dresse sur le gel. La lacune des anneaux doubles est telle que sa racine carrée croît linéairement avec le numéro d'ordre à partir de la goutte, loi qui, dans une certaine mesure, évoque celle qui régit la distribution des anneaux de Liesegang proprement dits.

De telles complexités ne sont pas confinées au cas du chromate d'argent. Dès 1928, Hedges et Henley ont signalé des anneaux jumeaux pour l'iodure de plomb précipité dans l'agar. Nous mentionnerons, en outre, quelques résultats concernant la chimie du baryum.

Le *carbonate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de carbonate de sodium, fournit une double famille d'anneaux.

Le *phosphate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de phosphate disodique, fournit des anneaux doubles à composants très similaires, constitués de cristaux accumulés. Lorsque les conditions opératoires s'écartent de l'optimum, le composant extérieur devient d'abord laiteux, puis s'efface, en sorte que la rythmicité n'apparaît plus que simple. Plus loin de l'optimum, le composant résiduel, à son tour, perd son aspect cristallin, jusqu'à ce que toute rythmicité cesse enfin d'être perçue.

Le *pyrophosphate de baryum*, précipité par apposition de chlorure de baryum sur gélatine imprégnée de pyrophosphate de sodium, a été obtenu en minces anneaux doubles, relativement espacés. Chacun des deux composants est constitué d'un chapelet de cristallicules juxtaposés. Entre le premier anneau double et la goutte, une rythmicité fine est encore décelable.

Nous trouvons donc, dans la présente étude, des exemples de rythmicités prépondérantes, accompagnées de rythmicités subsidiaires, satellites ou harmoniques. Du point de vue purement chimique, il est intéressant de constater, dans un même précipité, la coexistence de phases distinctes, correspondant à des étapes de cristallisation. Pour la discrimination de telles phases, l'observation sous deux dimensions emprunte une efficacité particulière lorsque le régime de rythmicité répartit les formations coexistantes en plages séparées, où elles deviennent individuellement accessibles aux examens physiques.

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher), France — 8-3-1948.

Dépôt légal : 1e trimestre 1948.

Imprimerie R. BUSSIÈRE, Saint-Amand-Montrond (Cher).